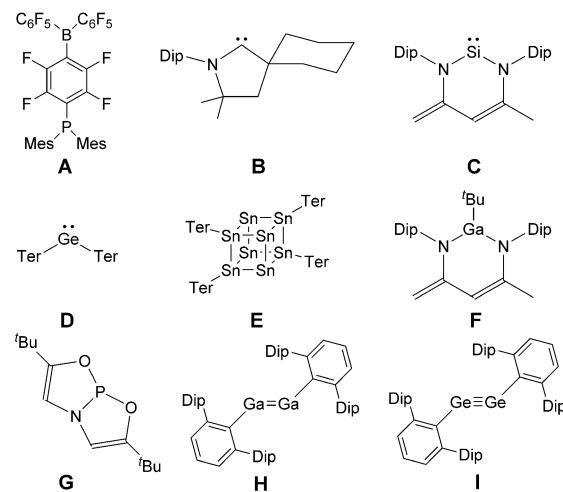


Metallfreie Aktivierung von Wasserstoff, Kohlenstoffdioxid und Ammoniak durch das offenschalige Singulett-Biradikaloid $[P(\mu\text{-NTer})_2]$

Alexander Hinz, Axel Schulz* und Alexander Villinger

Abstract: Das offenschalige Singulett-Biradikaloid $[P(\mu\text{-NTer})_2]$ ($\text{Ter} = 2,6\text{-Bis}(2,4,6\text{-trimethylphenyl})\text{phenyl}$) wurde in der Aktivierung kleiner stabiler Moleküle eingesetzt, wobei schnelle Reaktionen mit H_2 , CO_2 und NH_3 beobachtet wurden. Wasserstoff reagierte bei Raumtemperatur mit $[P(\mu\text{-NTer})_2]$ zu $[\text{HP}(\mu\text{-NTer})_2]$, wohingegen die Freisetzung von Wasserstoff bei Temperaturen oberhalb 60°C gefunden wurde. $[P(\mu\text{-NTer})_2]$, eine Verbindung mit Phosphor in der ungewöhnlichen Oxidationsstufe + II, konnte Kohlenstoffdioxid reduzieren, wobei die zwitterionische Verbindung $[\text{OP}(\mu\text{-NTer})_2\text{P}]$ und Kohlenstoffmonoxid erhalten wurden. Die Reaktion von $[P(\mu\text{-NTer})_2]$ mit Ammoniak führte zur Bildung eines Azadiphosphiridins, nachdem der zentrale P_2N_2 -Heterocyclus eine Umlagerung durchlaufen hatte.

Die Aktivierung kleiner Moleküle wie Wasserstoff,^[1] Kohlenstoffdioxid^[2] und Ammoniak^[3] ist für viele chemische Reaktionen von großer Bedeutung, insbesondere katalytische Reaktionen mit leicht verfügbaren Ausgangsmaterialien. Häufig können Übergangsmetallkomplexe den notwendigen Aktivierungsschritt dieser relativ stabilen kleinen Moleküle vollziehen. Durch Fortschritte in der Hauptgruppenchemie in den letzten zehn Jahren konnte eine ähnliche Reaktivität auch ohne Übergangsmetallkomplexe erzielt werden, indem frustrierte Lewis-Paare (FLPs),^[2] niedervalente Spezies mit offenen Koordinationsstellen,^[4] N-heterocyclische Carbone,^[5,6] persistente Radikale^[7] und Biradikale^[8,9] sowie Hauptgruppenverbindungen mit Mehrfachbindungen^[10] genutzt wurden. Dass Hauptgruppenelemente sehr ähnliche Eigenschaften wie Übergangsmetalle aufweisen können, wurde von Power beschrieben.^[11] Im Jahr 2006 wurden frustrierte Lewis-Paare (FLP, Verbindung **A** in Schema 1) durch Stephan et al. erstmals eingesetzt, um Wasserstoff zu aktivieren. Verschiedene Hauptgruppenelement-basierte FLPs können E-H- oder E=O-Bindungen aktivieren.^[12-14] Seitdem konnten die Chemie dieser Verbindungsklasse sogar auf das



Schema 1. Ausgewählte Beispiele für Klassen von Hauptgruppenverbindungen, die in der Lage sind, H_2 , NH_3 oder CO_2 zu aktivieren. $\text{Mes} = 2,4,6\text{-Trimethylphenyl}$, $\text{Dip} = 2,6\text{-Diisopropylphenyl}$, $\text{Ter} = 2,6\text{-Bis}(2,4,6\text{-trimethylphenyl})\text{phenyl}$.

Niveau katalytischer Reaktionen gebracht werden.^[1,15] Unter den ersten Beispielen für hochreaktive Hauptgruppenverbindungen, die stabile Moleküle aktivieren können, waren Carbene (**B**, Schema 1), die elektronenreiche, divalente Kohlenstoffzentren aufweisen.^[5,6] Einige Carbene können Wasserstoff oder Ammoniak an derartigen Kohlenstoffzentren aktivieren.^[16,17] Die schwereren Homologen der Gruppe 14, Silylene und Germylene, wurden ebenfalls untersucht; beispielsweise berichteten Müller et al. über die Aktivierung von Wasserstoff und Roesky et al. über die Addition von Ammoniak an Silylenen.^[18,19] Auch Germylene, wie Ter_2Ge (**D**), sind in der Lage, Ammoniak zu aktivieren.^[20] Power et al. zeigten, dass ein komplexerer Zinn-Cluster (**E**) in der Lage ist, stöchiometrisch mit Wasserstoff zu reagieren.^[21] Ein anderes interessantes Beispiel ist die Aktivierung von PH_3 und AsH_3 durch ein Silylen (**C**), das Driess et al. untersuchten.^[22,23] Aldridge et al. bewiesen, dass an einem elektronenarmen Galliumzentrum (**F**) H_2 und NH_3 aktiviert werden sowie CO_2 reduziert werden kann.^[24] Kürzlich wurde die Nutzung von strukturell eingeschränkten P^{III} -Zentren zur Aktivierung kleiner Moleküle durch Radosevic et al.^[25,26] (**G**) sowie mit anderem Rückgrat durch die Gruppen um Aldridge und Goicoechea untersucht.^[27] Power et al. und Linti et al. zeigten, dass die Aktivierung von H_2 und NH_3 durch dimere^[28] (**H**) und monomere^[29] Ga^{I} -Spezies erfolgen kann.

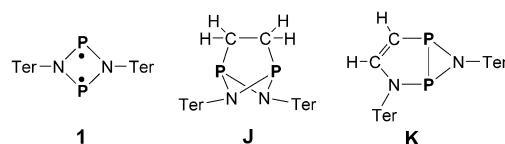
Bereits 2005 wurde in einem wegweisenden Bericht von Power et al. demonstriert, dass Digermin **I** mit H_2 reagiert. Zudem wurde gezeigt, dass die schweren Gruppe-14-Analoga

[*] Dr. A. Hinz

Department of Chemistry, University of Oxford
Chemistry Research Laboratory
12 Mansfield Road, OX1 3TA, Oxford (Großbritannien)
Prof. Dr. A. Schulz, Dr. A. Villinger
Institut für Chemie, Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock (Deutschland)
Prof. Dr. A. Schulz
Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)
E-Mail: axel.schulz@uni-rostock.de

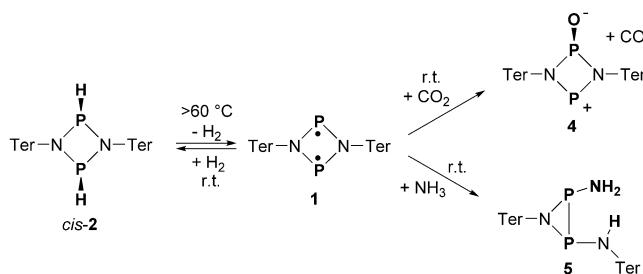
Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201606892> zu finden.

von Alkinen mit CO_2 ^[30,31] und TEMPO^[32,33] (2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl-oxyl) reagieren. Die überraschend hohe Reaktivität von Digerminen wurde einem signifikanten Biradikalcharakter dieser Systeme zugeschrieben,^[34,35] der auch für das Digallen **H** vorgeschlagen wurde.^[36–38] Biradikaloxide^[39] Gruppe-15-Spezies befinden sich seit einigen Jahren im Fokus unserer Untersuchungen. Es konnte gezeigt werden, dass diese mit verschiedenen Hauptgruppenverbindungen mit Mehrfachbindungen reagieren, wodurch [2.1.1]bicyclische Spezies (**J**)^[40–43] oder [3.1.0]Heterobicyclen (**K**, Schema 2) in der Aktivierung von Alkinen nach Umlagerung gebildet werden.^[44] In diesem Beitrag berichten wir über die Reaktivität des Diphosphadiazandiyls $[\text{P}(\mu\text{-NTer})_2]$ (**1**, Schema 2) gegenüber gasförmigem Wasserstoff, Kohlenstoffdioxid und Ammoniak bei Raumtemperatur und Normaldruck.



Schema 2. Diphosphadiazandiyl **1** und seine Aktivierungsprodukte von Ethylen und Acetylen.

Frühere Untersuchungen zeigten, dass das Biradikaloid **1** im Gramm-Maßstab hergestellt werden kann und hochreaktiv ist, aber stabil in Lösung und im Festkörper, solange es sich unter Argonatmosphäre befindet.^[40] Die Umsetzung einer orangen Lösung des Biradikaloids **1** in Benzol mit Wasserstoff bei Raumtemperatur führte innerhalb einer Minute zur Bildung einer farblosen Lösung. Nach dem Einengen der Lösung konnten farblose Kristalle des Diphosphadiazans *cis*- $[\text{HP}(\mu\text{-NTer})_2]$ (**2**) in guter Ausbeute erhalten werden (60–70%, Schema 3). ^{31}P -NMR-Experimente bele-



Schema 3. Reaktion von $[\text{P}(\mu\text{-NTer})_2]$ (**1**) mit H_2 , CO_2 und NH_3 .

gen, dass ausschließlich ein Isomer von **2** gebildet wird. Dagegen wurde in der Reaktion von **1** mit Iod sowohl das *cis*- als auch *trans*-Isomer erhalten,^[45] sodass von unterschiedlichen Mechanismen für diese beiden Reaktionen auszugehen ist. Das ^{31}P -NMR-Signal von **2** wird als AA'XX'-Spinsystem bei 193.9 ppm beobachtet (Abbildung 1 links, entsprechende Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren siehe Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). Der Vergleich mit DFT-berechneten Daten ermöglichte die Identifizierung von **2** als *cis*-

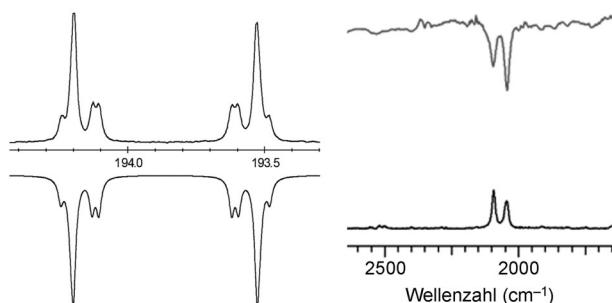


Abbildung 1. Links: ^{31}P -NMR-Spektrum von *cis*-**2** (oben: gemessen, unten: simuliert; $J_{\text{PP}} = 22.1$, $J_{\text{PH}} = -128.5$, $J_{\text{PH}} = 6.3$, $J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz). Rechts: Ausschnitt des $\nu_{\text{p-H}}$ -Bereichs von IR- (oben) und Raman-Spektrum (unten).

$[\text{HP}(\mu\text{-NTer})_2]$ (ber. $\delta(^{31}\text{P})$: *cis* 186, *trans* 210 ppm). Die J_{PH} -Kopplungskonstante von -128.5 Hz ist vergleichsweise klein für eine ^1J -Kopplungskonstante (vgl. NaPH_2 -155 Hz).^[46]

Die $\nu_{\text{p-H}}$ -Streckschwingungen bei 2040 (gegenphasig) und 2092 cm^{-1} (gleichphasig) sind nach unserem Kenntnisstand die bislang bei der niedrigsten Energie gefundenen $\nu_{\text{p-H}}$ -Streckschwingungen (Abbildung 1 rechts, typischer Bereich für $\nu_{\text{p-H}}$ ist 2200 – 2500 cm^{-1} , vgl. $[\text{Ph}_3\text{PH}] \text{Br}$ 2180 cm^{-1}).^[47] Das Vorliegen von *cis*- $[\text{HP}(\mu\text{-NTer})_2]$ (**2**) im Festkörper wurde auch durch Einkristall-Röntgendiffraktometrie bestätigt. In der Struktur liegt ein leicht abgewinkelte P_2N_2 -Ring vor (Diederwinkel $-13.2(1)^\circ$) mit zwei trigonal-pyramidal umgebenen Phosphoratomen und stark polarisierten P-N-Einfachbindungen (Abbildung 2).

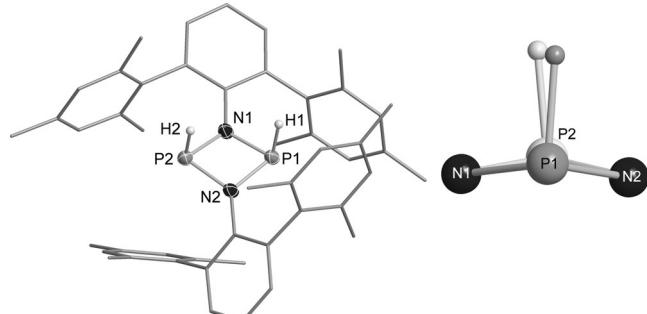


Abbildung 2. Links: Molekülstruktur von **2**. Thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit (123 K). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: P1–N2 1.696(2), P1–N1 1.768(2), P2–N1 1.732(2), P2–N2 1.740(2); N2–P1–N1 80.7(1), N1–P2–N2 80.5(1). Rechts: Blick entlang der P-P-Achse auf den abgewinkelten P_2N_2 -Kern.

Das Diphosphadiazan **2** ist nicht langzeitstabil unter Argonatmosphäre, da es sehr langsam Wasserstoff abgibt. Es konnte durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie gezeigt werden, dass nach 6 Monaten eine Probe von **2** nur noch ca. 90% **2** und 10% des Biradikaloids **1** (Singulett bei 276.4 ppm) enthielt. ^{31}P -NMR-spektroskopisch wurde gefunden, dass das Erhitzen von **2** ebenfalls die Rückbildung von **1** oberhalb von 60°C verursacht, allerdings nur zu einem geringen Ausmaß innerhalb von Stunden. Interessanterweise führt die Addition von Alkinen zu **2** nicht zum Wasserstofftransfer auf das Alkin,

sondern zur schnellen und quantitativen Freisetzung von Wasserstoff und zur Bildung von [3.1.0]bicyclischen Aza-diphosphiridinen (Verbindung **J** in Schema 2), die bereits für die Reaktion von **1** mit Alkinen beobachtet wurden.^[48]

Berechnungen auf dem Niveau M062X/aug-cc-pvtz für die Modellverbindung $[\text{P}(\mu\text{-NPh})_2]_2$ (**1Ph**), um den Mechanismus zu erhellen, weisen auf eine niedrige Aktivierungsbarriere ($17.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, TS1) für die 1,2-Addition von Wasserstoff an beiden P-Radikalzentren in einem exergonischen Prozess hin ($-7.8 \text{ kcal mol}^{-1}$, Abbildung 3). Die

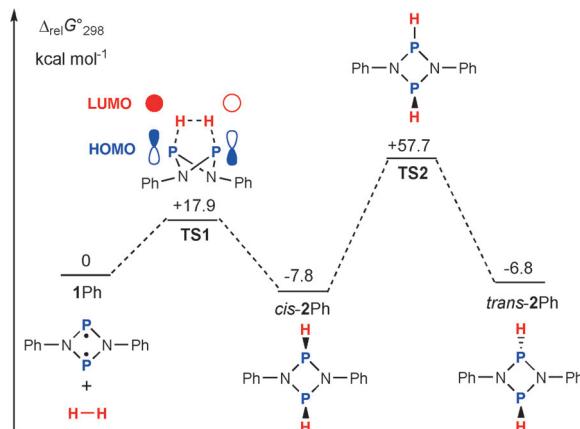


Abbildung 3. H_2 -Aktivierung: Berechnete Übergangszustände (TS) und Aktivierungsbarrieren für die Bildung von **2** (*cis*) und die Isomerisierung zum *trans*-Isomer (phenylsubstituierte Modellverbindungen, M062X/aug-cc-pvtz).

Rückreaktion erfordert eine deutlich höhere Aktivierungsenergie ($25.7 \text{ kcal mol}^{-1}$), wodurch die Freisetzung von Wasserstoff bei erhöhter Temperatur möglich werden kann. Die ausschließliche Bildung des *cis*-Isomers kann durch die Wechselwirkung des transannular antibindenden HOMOs (des Biradikaloids **1**) mit dem antibindenden σ^* -LUMO (von H_2) bei der Annäherung beider Moleküle (Abbildung 3) und die hohe Aktivierungsbarriere ($57.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, TS2) für die *cis-trans*-Isomerisierung erklärt werden. Somit ist *cis*-**2Ph** sowohl thermodynamisch als auch kinetisch bevorzugte Produkt in Übereinstimmung mit experimentellen Daten für *cis*-**2**.

In einer zweiten Serie von Experimenten wurde eine Lösung von **1** in Benzol mit einem Kohlenstoffdioxid-Strom umgesetzt, wodurch sofort ein Farbumschlag verursacht wurde, diesmal aber von Orange nach Rot durch die Bildung der zwitterionischen Verbindung **4** und CO (Schema 3).^[49] Rote Kristalle von **4** konnten nach Einengen der Reaktionslösung in mäßiger Ausbeute (25 %) erhalten werden. Eine Kristallstrukturbestimmung zeigte einen nahezu planaren P_2N_2 -Ring (Abbildung 4, Abweichung von Planarität 6°) mit einem exocyclischen Sauerstoffatom an einem der Phosphoratome mit einer kurzen P-O-Bindung ($\text{P}_2\text{-O} 1.477(2) \text{ \AA}$). Dieser P-O-Abstand ist deutlich kleiner als die Summe der Kovalenzradien, aber in Übereinstimmung mit einer stark polarisierten Doppelbindung ($\Sigma r_{\text{cov}}(\text{P-O}) = 1.72$, $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{P=O}) = 1.48 \text{ \AA}$, korrigiert entsprechend der Schomaker-Stevenson-

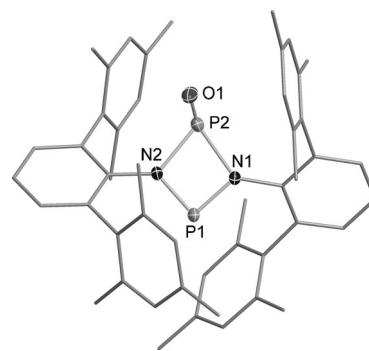


Abbildung 4. Molekülstruktur von **4**. Thermische Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit (173 K). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: P1-N1 1.626(2), P1-N2 1.627(2), P1-P2 2.6895(8), P2-O1 1.477(2), P2-N2 1.877(2), P2-N1 1.963(2); N1-P1-N2 89.50(8), O1-P2-P1 115.20(8), N2-P2-N1 73.20(7).

Gleichung).^[50,51] Darüber hinaus sind die P2-N-Bindungen ($1.877(2), 1.963(2) \text{ \AA}$) deutlich länger als die P1-N-Bindungen ($1.626(2), 1.627(2) \text{ \AA}$) und die Summe der Kovalenzradien für eine Einfachbindung ($\Sigma r_{\text{cov}}(\text{P-N}) = 1.76$, $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{P=N}) = 1.52 \text{ \AA}$).^[50,51] Die ^{31}P -NMR-Daten (AB-Spinsystem, 335.0, 196.6; $J_{\text{PP}} = 52.0 \text{ Hz}$; ber. 350, 196 ppm)^[52] sind in Übereinstimmung mit diesem Strukturmotiv und gut mit bekannten kationischen Spezies, z. B. $[\text{CIP}(\mu\text{-N}^+\text{Bu})_2\text{P}]^+$ (176.6, 365.7 ppm; $J_{\text{PP}} = 73.2 \text{ Hz}$),^[53] $[\text{CIP}(\mu\text{-NTer})_2\text{P}]^+$ (203.6, 366.6 ppm; $J_{\text{PP}} = 53.0 \text{ Hz}$) und $[\text{N}_3\text{P}(\mu\text{-NTer})_2\text{P}]^+$ (197.0, 349.3 ppm, J nicht aufgelöst)^[54] vergleichbar. Wie in Abbildung 5 gezeigt ist, ist sowohl durch Kinetik als auch Thermodynamik die 1,2-Side-on-Addition von CO_2 an beide P-Atome bevorzugt, wodurch das Intermediat **3Ph** erzeugt wird, das CO freisetzt und so das Endprodukt **4Ph** bildet. Dass im ersten Reaktionsschritt (Abbildung 5) das Intermediat nach 1,2-Side-on-Addition (**3Ph**) gebildet wird und nicht das 1,3-Side-on-Produkt kann durch die Wechselwirkung des transannular antibindenden HOMOs (des Biradikaloids **1Ph**) mit dem antibindenden π^* -LUMO (von CO_2) erklärt werden,

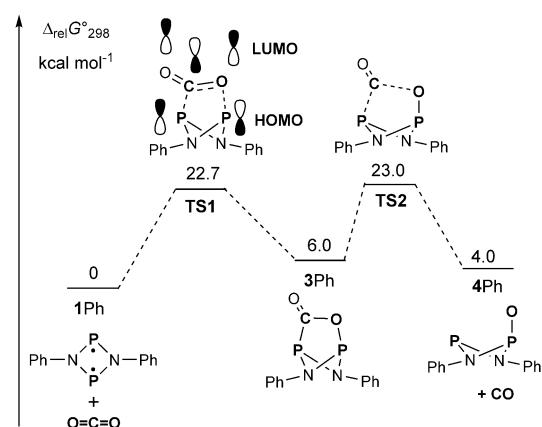


Abbildung 5. CO_2 -Aktivierung: Berechnete Übergangszustände (TS) und Aktivierungsbarrieren für die Bildung des Intermediats **3Ph** und des Produkts **4Ph** nach CO-Freisetzung (phenylsubstituierte Modellverbindungen, M062X/aug-cc-pvtz).

sodass aus Symmetriegründen nur die 1,2- und nicht die 1,3-Addition erlaubt ist.^[55]

Die Gesamtreaktion unter Standardbedingungen (**1Ph** → **4Ph**) ist endergonisch (4.0 kcal mol⁻¹, Modellreaktion mit Phenyl anstelle von Terphenyl) in der Gasphase; allerdings läuft die Reaktion nicht unter Standardbedingungen ab und das gebildete CO wird durch den Gasstrom aus der Reaktionsmischung stetig entfernt, sodass die Reaktion zur Bildung des Produkts **4** vorangetrieben wird.

Schließlich haben wir auch die Aktivierung der polarisierten N-H-Bindungen von Ammoniak mit $[\text{P}(\mu\text{-NTer})_2]$ (**1**) untersucht. In einer schnellen Reaktion entfärbte sich die anfangs orange Lösung von **1**, und ein Reaktionsprodukt (**5**) konnte in guter Ausbeute isoliert werden (50%, Schema 3, Abbildung 6). In ³¹P-NMR-Kontrollexperimenten wurden

Reaktionsenergie von 53.8 kcal mol⁻¹ erfordert, gefolgt vom Aufbrechen einer P-N-Bindung und der gleichzeitigen Bildung des Azadiphosphiridin-Heterocyclus **5Ph**. Da die Aktivierungsbarriere für den zweiten Schritt sehr groß ist, ist es wahrscheinlich, dass die Gegenwart von weiteren Ammoniakmolekülen als Protonentransporter von Bedeutung ist und zu einer deutlichen Herabsetzung der Aktivierungsbarriere führt. Eine ähnliche Umlagerungsreaktion wurde auch für die Aktivierung von Alkinen und Phosphaalkinen gefunden, die ebenfalls zur Bildung [3.1.0]bicyclischer Azadiphosphiridine führte.^[44]

Das Singulett-Biradikaloid $[\text{P}(\mu\text{-NTer})_2]$ zeigt eine hohe Reaktivität, die die Aktivierung von H_2 , CO_2 und NH_3 ermöglicht. Diese Reaktionen sind bei Raumtemperatur sehr schnell, sodass keine Intermediate beobachtet werden konnten. Die Aktivierung von Wasserstoff führte in einem prinzipiell reversiblen Prozess zur ausschließlichen Bildung von *cis*- $[\text{HP}(\mu\text{-NTer})_2]$. Die Reaktion mit CO_2 erzeugte das „Biradikaloid-Monoxid“ $[\text{OP}(\mu\text{-NTer})_2\text{P}]$, eine zwitterionische Verbindung von Interesse in Hinblick auf Koordinationsverhalten, die durch die direkte Reaktion von $[\text{P}(\mu\text{-NTer})_2]$ mit Sauerstoff nicht erhalten werden konnte. Die Reaktion mit Ammoniak lieferte ein Azadiphosphiridin nach Aktivierung einer N-H-Bindung. Da dazu eine Kaskade von Umlagerungsreaktionen notwendig ist, konnte hierfür keine Reversibilität beobachtet werden.

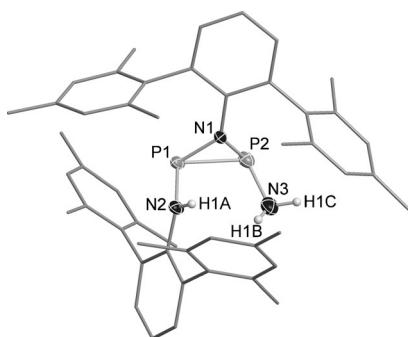


Abbildung 6. Molekülstruktur von **5**. Thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit (173 K). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-N2 1.725(2), P1-N1 1.729(2), P1-P2 2.2064(8), P2-N3 1.673(2), P2-N1 1.755(2); N1-P1-P2 51.24(6), N1-P2-P1 50.19(5), N2-P1-P2 103.07(7), N3-P2-P1 106.88(9), N2-P1-P2-N3 10.9(1).

keine Intermediate dieser Reaktion beobachtet. Charakteristisch für Azadiphosphiridine zeigte das ³¹P-NMR-Spektrum von **5** ein hochfeldverschobenes AB-Spinsystem (−50.7, −59.2 ppm) mit einer relativ kleinen ¹J_{PP}-Kopplungskonstanten von −114 Hz.^[44,56–61] Das Vorliegen des Azadiphosphiridin-Strukturmotivs wird auch durch die Molekülstruktur (Abbildung 6) belegt, mit einer P-P-Bindungslänge von 2.2064(8) Å, die gut mit der Summe der Kovalenzradien übereinstimmt ($\Sigma r_{\text{cov}}(\text{P-P}) = 2.22$ Å).^[51] Drei ν_{N-H}-Streckschwingungen konnten in den IR- und Raman-Spektren mithilfe von DFT-Rechnungen identifiziert werden (IR 3299, 3324, 3384; Raman 3302, 3326, 3388 cm⁻¹). Die Banden bei 3299 und 3384 cm⁻¹ entsprechen der In-phase- (symmetrisch) und Out-of-phase-N-H-Streckschwingung (antisymmetrisch) des primären Amins, und die Bande bei 3324 cm⁻¹ konnte der N-H-Streckschwingung des sekundären Amins zugeordnet werden. DFT-Rechnungen für die Modellverbindung **5Ph** lieferten kein einfaches Bild (siehe Tabelle S8 und Abbildung S11 in den Hintergrundinformationen). Der erste Reaktionsschritt ist die Aktivierung einer N-H-Bindung an beiden Radikalzentren von **1**, die eine Aktivierungsenergie von 25.7 kcal mol⁻¹ erfordert. Dadurch wird das *cis*-Isomer eines 1-Amino-1,3-diphospha-2,4-diazans in einer exergonischen Reaktion gebildet. Der zweite Schritt ist eine Protonenwanderung von P zu N, der eine hohe Aktivie-

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG SCHU 1170/11-1) für finanzielle Unterstützung. A.H. dankt der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) für finanzielle Unterstützung. Wir danken Dr. Jonas Bresien für Hilfe mit Gaussian- und NBO-Software auf dem Cluster-Computer.

Stichwörter: Aktivierung · Ammoniak · Biradikalide · Kohlenstoffdioxid · Wasserstoff

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12214–12218
Angew. Chem. **2016**, *128*, 12402–12406

- [1] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46–76; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 50–81.
- [2] T. Sakakura, J. C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2365–2387.
- [3] J. I. van der Vlugt, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2302–2322.
- [4] G. Linti, H. Schnöckel, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206–207*, 285–319.
- [5] D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 389–399.
- [6] M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 256–266.
- [7] P. P. Power, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 789–809.
- [8] G. He, O. Shynkaruk, M. W. Lui, E. Rivard, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7815–7880.
- [9] M. Abe, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7011–7088.
- [10] R. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877–3923.
- [11] P. P. Power, *Nature* **2010**, *463*, 171–177.
- [12] G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124–1126.

- [13] C. Appelt, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4256–4259; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4350–4353.
- [14] F. Hengesbach, X. Jin, A. Hepp, B. Wibbeling, E. U. Würthwein, W. Uhl, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13901–13909.
- [15] D. W. Stephan, G. Erker, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2625.
- [16] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439–441.
- [17] U. Siemeling, C. Färber, C. Bruhn, M. Leibold, D. Selent, W. Baumann, M. von Hopffgarten, C. Goedecke, G. Frenking, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 697–704.
- [18] A. Schäfer, M. Reißmann, A. Schäfer, M. Schmidtmann, T. Müller, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9381–9386.
- [19] A. Jana, C. Schulzke, H. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4600–4601.
- [20] Z. D. Brown, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6248–6259.
- [21] P. Vasko, S. Wang, H. M. Tuononen, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3802–3805; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 3873–3876.
- [22] M. Staelzel, S. Inoue, A. Meltzer, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10002–10005; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 10199–10202.
- [23] K. Hansen, T. Szilvási, B. Blom, E. Irran, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 1947–1956.
- [24] J. A. B. Abdalla, I. M. Riddlestone, R. Tirfoin, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5098–5102; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5187–5191.
- [25] W. Zhao, S. M. McCarthy, T. Y. Lai, H. P. Yennawar, A. T. Radosevich, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17634–17644.
- [26] N. L. Dunn, M. Ha, A. T. Radosevich, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11330–11333.
- [27] T. P. Robinson, D. M. De Rosa, S. Aldridge, J. M. Goicoechea, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13758–13763; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 13962–13967.
- [28] Z. Zhu, X. Wang, Y. Peng, H. Lei, J. C. Fettinger, E. Rivard, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2031–2034; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2065–2068.
- [29] A. Seifert, D. Scheid, G. Linti, T. Zessin, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12114–12120.
- [30] M. Hermann, C. Jones, G. Frenking, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 6482–6490.
- [31] G. H. Spikes, J. C. Fettinger, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12232–12233.
- [32] G. H. Spikes, Y. Peng, J. C. Fettinger, J. Steiner, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2005**, 6041.
- [33] X. Wang, Y. Peng, M. M. Olmstead, J. C. Fettinger, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14164–14165.
- [34] Y. Jung, M. Brynda, P. P. Power, M. Head-Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7185–7192.
- [35] L. Zhao, F. Huang, G. Lu, Z. X. Wang, P. V. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8856–8868.
- [36] J. Moilanen, P. P. Power, H. M. Tuononen, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10992–11000.
- [37] C. A. Caputo, P. P. Power, *Organometallics* **2013**, *32*, 2278–2286.
- [38] C. A. Caputo, J. Koivistoinen, J. Moilanen, J. N. Boynton, H. M. Tuononen, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1952–1960.
- [39] In diesem Beitrag wird der Begriff „Biradikaloid“ für Biradikale, in denen die Radikalzentren signifikant wechselwirken und die einen Singulett-Grundzustand besitzen. Weitere Informationen zu Biradikal(oid)en sind in diesen Übersichtsartikeln zu finden: a) Lit. [9]; b) F. Breher, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1007–1043.
- [40] T. Beweries, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8974–8978; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9136–9140.
- [41] S. Demeshko, C. Godemann, R. Kuzora, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2105–2108; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2159–2162.
- [42] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 668–672; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 678–682.
- [43] A. Hinz, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 14659–14673.
- [44] A. Hinz, A. Schulz, W. W. Seidel, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 11682–11690.
- [45] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, J.-M. Wolter, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3975–3980.
- [46] R. Batchelor, T. Birchall, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 674–679.
- [47] Y. Tantirungrotachai, K. Phanasat, S. Roddecha, P. Surawatnawong, V. Sutthikhum, J. Limtrakul, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2006**, *760*, 189–192.
- [48] A. Hinz, A. Schulz, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **2016**, *191*, 578–581.
- [49] Verbindung **4** kann auch durch die Reaktion von **1** mit TEMPO synthetisiert werden. Details sind in den Hintergrundinformationen zu finden.
- [50] V. Schomaker, D. P. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 37–40.
- [51] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [52] M. J. Frisch et al., Gaussian09 D.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2009**.
- [53] A. H. Cowley, M. Lattman, J. C. Wilburn, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2916–2919.
- [54] D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6465–6468; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6565–6568.
- [55] Ein zweiter möglicher Reaktionspfad führt über den Angriff beider O-Atome an einem P-Atom, was zur Bildung eines spirocyclischen Intermediats führt (spiro-3Ph, Tabelle S5 and Abbildung S8). Dieser Reaktionspfad ist nicht bevorzugt, da die Energiebarriere für den ersten Übergangszustand wesentlich größer (**3Ph**: 22.7, spiro-**3Ph**: 60.3 kcal mol⁻¹) und spiro-**3Ph** ein energetisch ungünstiges Isomer ist ($\Delta G^\circ_{298} = 49.8$ kcal mol⁻¹).
- [56] E. Niecke, A. Nickloweit-Lüke, R. Rüger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 385–386; *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 406–407.
- [57] E. Niecke, A. Nickloweit-Lüke, R. Rüger, B. Krebs, H. Grewe, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 1566–1574.
- [58] R. Streubel, E. Niecke, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 765–767.
- [59] D. Barion, C. Gärtner-Winkhaus, M. Link, M. Nieger, E. Niecke, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2187–2195.
- [60] E. Niecke, B. Kramer, M. Nieger, H. Severin, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4627–4630.
- [61] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 1363–1366.

Eingegangen am 15. Juli 2016

Online veröffentlicht am 1. September 2016