

Ein end-on-koordiniertes As₄-Tetraeder**

Christoph Schwarzmaier, Alexey Y. Timoshkin und Manfred Scheer*

Professor Werner Uhl zum 60. Geburtstag gewidmet

Vor fast 150 Jahren entdeckte Bettendorff das gelbe Arsen als ein Elementallotrop. Er konnte es aber nicht in reiner Form isolieren, da es extrem instabil ist und sich schnell in eine amorphe Form zersetzt.^[1] Nach 35 Jahren intensiver Diskussion über seine Existenz oder Nichtexistenz waren Erdmann und Unruh die ersten, die über die Synthese von gelbem Arsen in größeren Mengen und seine physikalischen Eigenschaften berichteten.^[2] Jedoch bedurfte es weiterer 75 Jahre, bis die Gruppen von Sacconi und Scherer dieses schwer fassbare Arsenallotrop^[3] sowie P₄ für die Synthese von Polyelement-Ligandkomplexen nutzten (E_n-Ligandkomplexe; E = P, As) und die Analogie zwischen den beiden Homologen der 15. Gruppe demonstrierten. Seitdem wurde besonders die Aktivierung von weißem Phosphor durch Übergangsmetalle^[4] und Hauptgruppenelemente^[5] zu einem aktiven Arbeitsgebiet der anorganischen Chemie. Die Reaktivität von As₄ ist dagegen weitaus weniger untersucht,^[3,6] was an seiner Instabilität, der schlechten Löslichkeit, der zeitaufwändigen Synthese^[3] und der schnellen Zersetzung zu grauem Arsen liegt, speziell wenn es Licht ausgesetzt wird.

Die Koordination des E₄-Tetraeders (E = P, As) an Übergangsmetallkomplexe ist von besonderem Interesse, da sie den Eingangsschritt seiner Aktivierung repräsentiert. In den späten 1970er Jahren berichteten Sacconi et al. über die Synthese von [(np₃)Ni(η¹-P₄)] (**I**) als erstem Komplex, der ein intaktes, end-on-koordiniertes P₄-Tetraeder als Liganden trägt (Abbildung 1).^[7] Anschließend wurden verschiedene andere Verbindungen beschrieben, in denen weißer Phosphor als einzähniger Ligand wirkt, einschließlich der neutralen Komplexe [M(CO)₃(PR₃)₂(η¹-P₄)] (**II**)^[8] sowie der kationischen Komplexe [(triphos)Re(CO)₂(η¹-P₄)][OTf]^[9] und [Cp^RML₂(η¹-P₄)][OTf] (**III**).^[10] Weiterhin berichteten Peruzzini und Mitarbeiter über den Zweikernkomplex [{(CpRu(PPh₃)₂)₂(μ,η^{1:1}-P₄)][OTf]₂} (**IV**),^[10c] in dem das P₄-Tetraeder

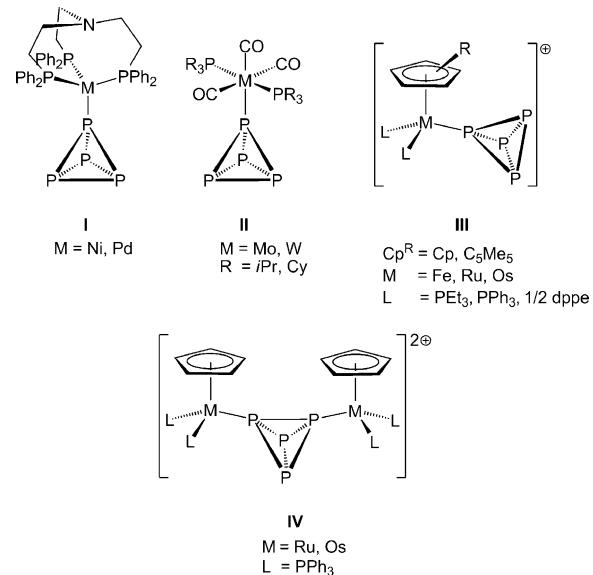


Abbildung 1. Beispiele von Komplexen mit einem P₄-Tetraeder als end-on-koordinierender Ligand.

als ein verbrückender end-on/end-on-koordinierender Ligand vorliegt, der mit Wasser reagiert und verschiedene P(H)_x(OH)_y-enthaltende Produkte ergibt.^[10c,11] Diese Beobachtung bestätigt den aktivierte Status des P₄-Tetraeders, induziert durch die Koordination an Komplexkationen, da weißer Phosphor selbst unter Wasser gelagert wird, ohne sich zu zersetzen.

Im Unterschied zu der vielfältigen und gut untersuchten Koordinationschemie von P₄ ist nur wenig über die Ligandeneigenschaften von As₄ bekannt. Unlängst berichtete unsere Gruppe über die Synthese von [Ag(η²-As₄)₂][pftb] und [(PPh₃)Au(η²-As₄)][pftb] (pftb = Al{OC(CF₃)₃}). Dies sind ersten Komplexe, in denen intakte As₄-Tetraeder side-on an Lewis-saure Kationen der 11. Gruppe koordiniert sind.^[12] Interessanterweise sind für diesen Verbindungstyp die Arsenlderivate thermodynamisch stabiler als die analogen P₄-Komplexe. Jedoch ist im Hinblick auf eine geplante Aktivierung von As₄ (vergleiche die Komplexe **IV**) die herausfordernde Ecken-Koordination von gelbem Arsen über seine freien Elektronenpaare von speziellem Interesse. Wir berichten hier über die Synthese von [Cp^{*}Ru(dppe)(η¹-As₄)][pftb] mit einem beispiellosen intakten end-on-koordinierten As₄-Liganden. Weiterhin zeigen wir, dass die Addition eines zweiten kationischen Ruthenium-Komplexfragments nicht zur erwarteten zweiten End-on-Koordination führt, sondern zu einer Insertion in eine As-As-Bindung.

[*] Dr. C. Schwarzmaier, Prof. Dr. M. Scheer
Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg
93040 Regensburg (Deutschland)
E-Mail: Manfred.Scheer@ur.de

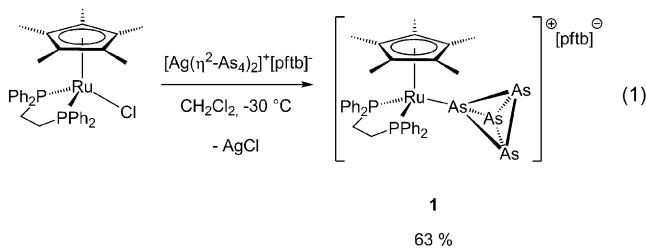
Prof. Dr. A. Y. Timoshkin
Department of Chemistry, St. Petersburg State University
198504 Old Peterhoff, St. Petersburg (Russische Föderation)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. C.S. dankt sich beim Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium, und A.Y.T. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Wiedereinladungsstipendium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (komplette experimentelle und spektroskopische Details zu **1** und **2**, röntgenkristallographische Daten und die kompletten Details der Rechnungen und Zitate) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201302882> zu finden.

Für die Eckenkoordination des As_4 wählten wir die Komplexe $[\text{Cp}^R\text{ML}_2][\text{A}]$ aus ($\text{Cp}^R = \text{Cp}$ und $\text{L} = \text{PPh}_3$; $\text{Cp}^R = \text{Cp}^*$ und $\text{L}_2 = \text{dppe}$; $\text{M} = \text{Fe, Ru, Os}$; $\text{A} = \text{schwach koordinierendes Anion}$), weil diese eine hohe Lewis-Acidität aufweisen. Um den vielversprechendsten Kandidaten herauszufinden, wurden die Reaktionsenergien dieser Komplexe mit weißem Phosphor und gelbem Arsen in der Gasphase auf dem B3LYP/def2-SVP-Niveau berechnet (siehe die Hintergrundinformationen). Entsprechend diesen Rechnungen hängen die Komplexstabilitäten von $[\text{Cp}^R\text{ML}_2(\eta^1-\text{E}_4)]^+$ ($\text{E} = \text{P, As}$) stark vom verwendeten Metall sowie den Koliqanden ab und nehmen generell gemäß $\text{Fe} < \text{Ru} < \text{Os}$, $2\text{PPh}_3 < \text{dppe}$ und $\text{Cp} < \text{Cp}^*$ zu. Während für die Bildung der P_4 -Komplexe vorausgesagt wird, dass sie in der Gasphase exotherm ist, ist die Bildung der Arsenerivate endotherm. Folglich wurde der Rutheniumkomplex $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{dppe})]^+$ für die Reaktion mit As_4 ausgewählt, und detailliertere Rechnungen wurden durchgeführt, die Lösungsmittel- und Temperatureinflüsse besser berücksichtigen. Während für Phosphor die Bildung von $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{dppe})(\eta^1-\text{P}_4)]^+$ in der Gasphase ($-14.1 \text{ kJ mol}^{-1}$) und in Lösung exergonisch ist ($-39.7 \text{ kJ mol}^{-1}$), ist die analoge Reaktion für Arsen in der Gasphase endergonisch ($+8.8 \text{ kJ mol}^{-1}$), aber in Lösung infolge zunehmender Entropie etwas begünstigt (-1.0 kJ mol^{-1}). Jedoch ist die entsprechende Gleichgewichtskonstante K_{298} von 1.5 klein, was für eine Dissoziation des gewünschten Komplexes unter normalen Bedingungen spricht. Folglich sollte in Lösung stets eine beträchtliche Menge an instabilem gelbem Arsen vorliegen, dessen Zersetzung das Gleichgewicht zur linken Seite verschiebt. Dieser Effekt kann überwunden werden, indem die Temperatur auf 243 K verringert wird, was die Gleichgewichtskonstante auf 11.6 erhöht und die Produktbildung fördert. Allerdings ist gelbes Arsen nur sehr schlecht in Dichlormethan löslich, besonders bei tiefen Temperaturen, sodass eine direkte Synthese durch die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{dppe})]^+$ mit As_4 nicht möglich ist, und unsere Versuche, diese Methode zu nutzen, schlugen fehl. Deshalb wurde das lösliche As_4 -Übertragungsreagens $[\text{Ag}(\eta^2-\text{As}_4)_2]^-[\text{pftb}]$ als Arsenquelle für den Zielkomplex gewählt.

Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{dppe})\text{Cl}]$ mit einem Äquivalent $[\text{Ag}(\eta^2-\text{As}_4)_2]^-[\text{pftb}]$ bei -30°C führt zu einem Farbumchsel von Orange nach Rot, welcher von der Bildung eines schwach gefärbten Niederschlages von AgCl begleitet wird [Gl. (1)]. Der einzigartige Komplex $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{dppe})(\eta^1-\text{As}_4)]^-[\text{pftb}]$ (1) wurde im Kristall erhalten.



[pftb] (1) wurde als dunkler Feststoff in guten Ausbeuten erhalten. Er ist sehr gut in Dichlormethan löslich, aber fast unlöslich in *n*-Hexan.

Im ESI-Massenspektrum von 1 wird im Kationenmodus ein Peak bei m/z 635.1 beobachtet, der dem kationischen

Fragment $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{dppe})]^+$ entspricht. Es wurden keinerlei Hinweise auf arsenhaltige Fragmente gefunden, was auf eine schwache Wechselwirkung zwischen As_4 und dem Rutheniumkation hinweist. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) von 1 zeigt ein Singulett für den dppe-Liganden bei $\delta = 69.9 \text{ ppm}$, das im Vergleich zur Ausgangsverbindung $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{dppe})\text{Cl}]$ ($\delta = 76.3 \text{ ppm}$) nach hohem Feld verschoben ist.^[13] Eine Röntgenstrukturanalyse von 1 zeigt die beispiellose End-on-Koordination eines intakten As_4 -Tetraeders an ein kationisches Komplexfragment $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{dppe})]^+$ (Abbildung 2).

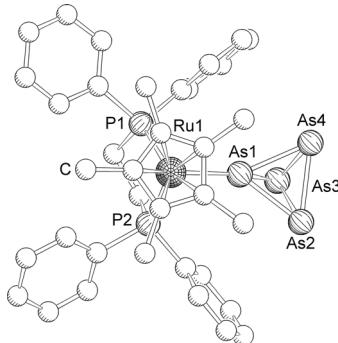


Abbildung 2. Molekülstruktur des Kations von 1 im Kristall. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Ru1–As1 2.4023(8), Ru1–P1 2.316(1), Ru1–P2 2.329(1), As1–As2 2.376(2), As1–As3 2.386(1), As1–As4 2.380(1), As2–As3 2.438(2), As2–As4 2.431(2), As3–As4 2.431(2); As2–As1–As3 61.60(5), As2–As1–As4 61.48(5), As3–As1–As4 61.34(3).

Die Ru1-As1-Bindung ($2.4023(8) \text{ \AA}$) ist kürzer als Ru-As-Bindungen in Komplexen mit dem starken σ -Donor- und schwachen π -Akzeptorliganden AsPh_3 ($2.412(1) \text{ \AA}$ in $[\text{CpRu}(\text{CO})(\text{AsPh}_3)\text{Cl}]$,^[14] $2.442(1) \text{ \AA}$ und $2.449(1) \text{ \AA}$ in $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{AsPh}_3)_2\text{Cl}]$,^[15] und $2.435(1) \text{ \AA}$ in $[\text{CpRu}(\text{MeCN})_2(\text{AsPh}_3)]^+$,^[16]) Das As_4 -Tetraeder in 1 ist sterisch durch den Cp^* -Liganden sowie durch zwei der vier Phenylsubstituenten des dppe-Liganden abgeschirmt. Zusammen bilden diese Einheiten eine tetraedrisch geformte Bindungstasche, in die das As_4 -Tetraeder eingebettet ist. Jedoch sind die Abstände zwischen den Ebenen, die durch die Atome As1, As2 und As3 sowie As1, As3 und As4 und die entsprechenden Phenylebenen gebildet werden, im Bereich von $3.197(1) \text{ \AA}$ und $3.936(1) \text{ \AA}$ und zeigen nur schwache Wechselwirkungen an ($\Sigma_{\text{vdWradien}}(\text{C und As}) = 3.55 \text{ \AA}$).

Die As-As-Bindungslängen zwischen dem koordinierenden Arsenatom As1 und den drei nichtkoordinierenden As-Atomen variieren zwischen $2.376(2) \text{ \AA}$ und $2.386(1) \text{ \AA}$ und sind kürzer als die As-As-Bindungslängen im gelben Arsen ($2.435(4) \text{ \AA}$, bestimmt durch Elektronenbeugung,^[17] 2.4372 \AA , spezifiziert durch DFT-Rechnungen^[6f]). Im Unterschied dazu ähneln die Bindungslängen zwischen den basalen Arsenatomen ($2.431(2) \text{ \AA}$ – $2.438(2) \text{ \AA}$) denen im freien As_4 . Ein ähnlicher Trend wurde für die P_4 -Derivate gefunden.^[10a]

Um die Natur der Bindung im kationischen Teil von 1 zu evaluieren, wurden detaillierte DFT-Rechnungen durchgeführt. Der Wiberg-Bindungsindex (WBI) von 0.606 für die

Ru1-As1-Bindung zeigt eine dative Einfachbindung zwischen dem As₄-Tetraeder und dem kationischen Rutheniumfragment an. Nach der Koordination wird die sphärische Aromatizität des As₄-Tetraeders nur geringfügig verringert. Die berechnete kernunabhängige chemische Verschiebung (NICS; nucleus-independent chemical shift) nimmt von -52.9 (für freies As₄) nach -46.2 in **1** zu. Die gleiche Tendenz wird für die P₄-Derivate beobachtet (die NICS nimmt von -55.2 nach -48.5 zu) und unterstreicht die Analogie zwischen [Cp*Ru(dppe)(η¹-As₄)]⁺ und [Cp*Ru(dppe)(η¹-P₄)]⁺. Die Verteilung der Molekülorbitale des Komplexkations [Cp*Ru(dppe)(η¹-As₄)]⁺ liefert einen tieferen Einblick in die Bindungssituation. Die Isoflächen der Molekülorbitale charakterisieren den As₄-Liganden als einen σ-Donor- (Abbildung 3a) und π-Donor/Akzeptor-Liganden (Abbildung 3b und c). Eine ähnliche Verteilung der Molekülorbitale wird auch im P₄-Derivat gefunden (siehe die Hintergrundinformationen). Im Fall der π-Typ-MOs sind die entsprechenden Orbitale über den gesamten As₄-Liganden verteilt und bindend in Bezug auf das koordinierende Atom As1 und die

basalen Atome As2, As3 bzw. As4. Bezugnehmend auf die Bindungen zwischen den basalen Arsenatomen, zeigen die π-MOs einen antibindenden Charakter an. Das ist in guter Übereinstimmung mit den verkürzten Bindungslängen zwischen As1 und den anderen As-Atomen As2, As3 bzw. As4 sowie mit den unveränderten Bindungslängen zwischen den basalen Arsenatomen. Die MO-Verteilung ist ebenfalls in guter Übereinstimmung mit der kurzen Ru1-As1-Bindung. Infolge der zusätzlichen π-Wechselwirkung ist die Ru-As-Bindung in **1** im Vergleich mit entsprechenden Bindungen in AsPh₃-Rutheniumkomplexen verkürzt, die hauptsächlich durch σ-Donor-Wechselwirkungen charakterisiert sind.

Um das weitere Koordinationsvermögen des intakten As₄-Tetraeders zu ergründen, wurde die Reaktivität von **1** gegenüber einem zweiten kationischen Ruthenium-Komplexfragment untersucht. Überraschenderweise führt die Reaktion von **1** mit einem Äquivalent eines in situ erzeugten [CpRu(PPh₃)₂][pftb] nicht zur erwarteten η¹:η¹-Koordination des intakten As₄-Tetraeders (bekannt für P₄), sondern zur Spaltung einer As-As-Bindung unter Bildung des Zweikernkomplexes [[Cp*Ru(dppe)](μ,η^{1,3}-As₄){CpRu(PPh₃)}][pftb]²⁺ (**2**) in guten Ausbeuten.

Das Positivionen-ESI-Massenspektrum von **2** zeigt zwei Peaks bei *m/z* 710.1 und 1450.4, die den kationischen Fragmenten [[Cp*Ru(dppe)]As₄{CpRu(PPh₃)}]²⁺ und [[Cp*Ru(dppe)]As₄{CpRu(PPh₃)}]⁺ zugeordnet werden können. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (CD₂Cl₂) der Reaktionslösung zeigt zwei scharfe Singulets bei δ = 72.7 ppm und δ = 32.9 ppm sowie ein breites Signal bei δ = 12.4 ppm mit einem integralen Intensitätsverhältnis von 2:1:1. Während das Singulett bei δ = 72.7 ppm dem dppe-Liganden in **2** (δ = 69.9 ppm für **1**) zugeordnet werden kann, gehört das Signal bei δ = 32.9 ppm zum Ruthenium-gebundenen PPh₃-Liganden (vgl. für [[CpRu(PPh₃)₂(μ,η^{1,1}-P₄)]²⁺ mit δ = 38.3 ppm).^[10c] Das breite Signal bei δ = 12.4 ppm stammt vom freien PPh₃, was den Verlust eines Phosphanliganden des Ausgangsstoffs [CpRu(PPh₃)₂]⁺ anzeigen. Diese PPh₃-Abstraktion wurde auch für die Ruthenium-katalysierte Bildung von α,β-ungesättigten Ketonen festgestellt.^[18]

Eine Röntgenstrukturanalyse von **2** bestätigt die Koordination der basalen As₃-Einheit des η¹-As₄-Liganden an ein [CpRu(PPh₃)]-Fragment und die Spaltung einer basalen As-As-Bindung (Abbildung 4).

Das zentrale Strukturmotiv von **2** ist ein fünfgliedriges As₄Ru-Clustergerüst mit einem zusätzlichen η¹-koordinierten [Cp*Ru(dppe)]⁺-Fragment. Der Cluster ist formal durch die Insertion des 14-Valenzelektronen-Fragmentes [CpRu(PPh₃)⁺] in die As2-As3-Bindung entstanden, zusammen mit einer zusätzlichen Koordination von As4 an Ru2. Das Clustergerüst selbst kann am besten als ein As₄Ru-nido-Cluster beschrieben werden (entsprechend den Wade-Mingos-Regeln). Folglich wird es formal aus einem oktaedrischen Gerüst mit einer unbesetzten Ecke abgeleitet. Die Bindungslängen As1-As2, As1-As3, As3-As4 und As2-As4 (2.403(1) Å, 2.443(1) Å, 2.424(1) Å bzw. 2.459(1) Å) sind gut mit den As-As-Bindungslängen in As₄ (2.437(2)–2.435(4) Å) vergleichbar.^[6f,17] Im Unterschied dazu ist die As1-As4-Bindung mit 2.621(1) Å verlängert. Eine ähnliche Tendenz kann für die Ru-As-Bindungen im Clustergerüst beobachtet

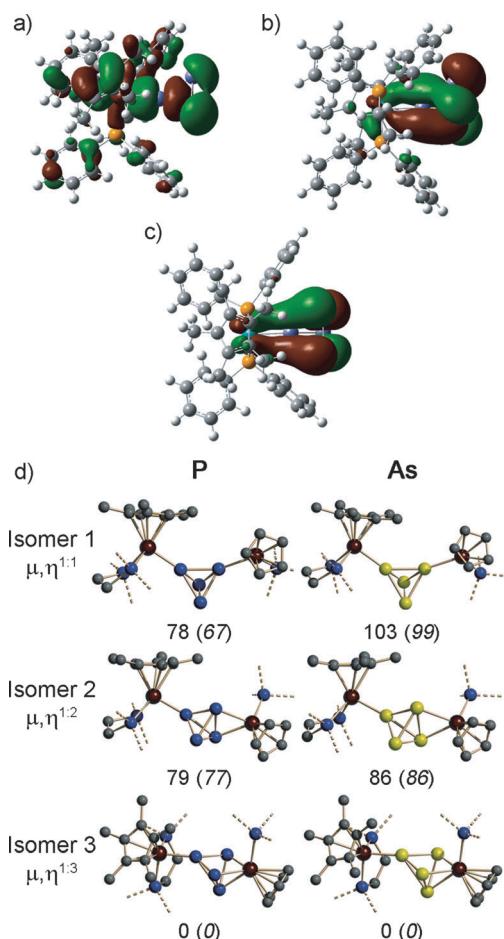


Abbildung 3. a–c) Ausgewählte Molekülorbitale des Komplexkations von **1**: a) σ-artige Wechselwirkung; b, c) π-artige Wechselwirkung zwischen dem As₄-Tetraeder und [Cp*Ru(dppe)]⁺. d) Drei unterschiedliche Koordinationsisomere von [[Cp*Ru(dppe)](μ-E₄){CpRu(PPh₃)}]²⁺ (E = P, As) mit ihren relativen Energien (PCM-korrelierte Werte in Klammern) (PCM = polarisierbares Kontinuumsmodell) in kJ mol⁻¹. Phenylsubstituenten sind der besseren Übersicht halber weggelassen.

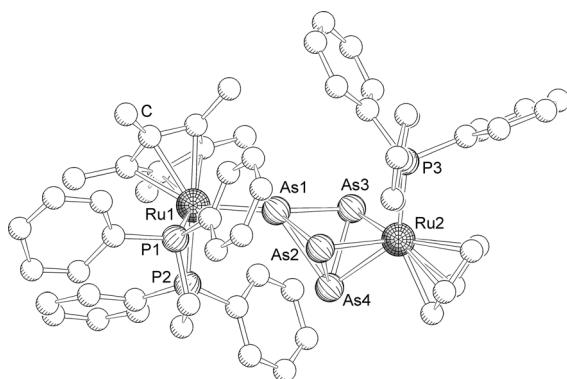


Abbildung 4. Molekülstruktur des Dikations von **2**. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Ru1–As1 2.356(1), Ru2–As2 2.458(1), Ru2–As3 2.459(1), Ru2–As4 2.549(1), As1–As2 2.403(1), As1–As3 2.443(1), As1–As4 2.621(1), As2–As4 2.459(2), As3–As4 2.424(1); As2–As1–As3 87.74(4), As1–As3–Ru2 92.32(4), As1–As2–Ru2 93.29(4), As2–Ru2–As3 86.16(3), As1–As4–Ru2 86.27(4), As2–As4–As3 86.91(5).

werden. Während die Bindungslängen Ru2–As2 und Ru2–As3 (2.458(1) \AA und 2.459(1) \AA) fast gleich bleiben, ist die Ru2–As4-Bindung (2.549(1) \AA) verlängert. Die Bindungswinkel zwischen entgegengesetzten Atomen (z. B. As2 und As3) des Clustergerüstes variieren von 86.16(3) $^\circ$ bis 93.29(4) $^\circ$ und erinnern an die ursprüngliche oktaedrische Anordnung. Die Ru1–As1-Bindung von 2.356(1) \AA ist im Vergleich mit den Ru–As-Bindungen im Ausgangsstoff **1** (2.4023(8) \AA) verkürzt.

Um die unterschiedliche Reaktivität von $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{dppe})-(\eta^1-\text{E}_4)]^+$ gegenüber einer zweiten Lewis-Säure zu erklären, wurden drei unterschiedliche Koordinationsisomere für die kationischen Komplexe $[(\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{dppe}))(\mu-\text{E}_4)\{\text{CpRu}(\text{PPh}_3)\}]^{2+}$ ($\text{E} = \text{P}$, As) auf dem B3LYP/def2-SVP-Niveau berechnet (Abbildung 3d). Die Struktur des Isomers 3 ($(\mu,\eta^{1,3}-\text{E}_4)$ -Koordinationsmodus) mit einer gespaltenen basalen E–E-Bindung wird als thermodynamisch stabilste für Phosphor sowie Arsen mit mehr als 70 kJ mol^{-1} vorausgesagt. Jedoch ist die Bildung des Isomers 3 endotherm sowohl in der Gasphase (um 160–150 kJ mol^{-1}) als auch in Lösung (55 kJ mol^{-1} für P_4 und 33 kJ mol^{-1} für As_4), was anzeigt, dass andere Faktoren (z. B. die Bildung von Ionenpaaren oder kinetische Gründe) eine bedeutende Rolle für die letztliche Bildung der unterschiedlichen Isomere spielen. Offensichtlich schließt der erste Schritt der Reaktion die Koordination des Lewis-sauren $[\text{CpRu}(\text{PPh}_3)]^+$ -Komplexfragmente ein (Isomere 1 und 2). Während für Phosphor die End-on/end-on-Koordinationsform (Isomer 1) stabiler ist als die End-on/side-on-Koordinationsform (Isomer 2), ist für Arsen das Isomer 2 energetisch begünstigt. Die Side-on-Koordination schwächt die entsprechende As–As-Bindung und führt letztlich zu ihrer Spaltung. Weiterhin ist die Bindungsenergie für eine As–As-Bindung (36 kcal mol^{-1}) schwächer im Vergleich mit einer P–P-Bindung (47 kcal mol^{-1}),^[19] was die Bindungsspaltungsreaktion im Fall des As_4 -Gerüstes favorisiert. Somit kann $[(\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{dppe}))(\mu,\eta^{1,2}-\text{As}_4)\{\text{CpRu}(\text{PPh}_3)\}]^{2+}$ (Isomer 2) als ein Intermediat auf dem Wege zum Komplex **2** (Isomer 3) betrachtet werden.

Zusammenfassend ist es uns gelungen, $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{dppe})-(\eta^1-\text{As}_4)][\text{pftb}]$ als ersten Komplex mit einem intakten As_4 -Tetraeder in eine Monohapto-Koordinationsform zu synthetisieren und vollständig zu charakterisieren. Das ideale Komplexsystem für diesen Zweck konnte mithilfe umfangreicher DFT-Rechnungen identifiziert werden. Detaillierte Bindungsanalysen zeigen, dass das koordinierte As_4 -Tetraeder nicht nur als ein σ -Donor fungiert, sondern auch als ein π -Donor/Akzeptor-Ligand. Die Reaktion eines zweiten kationischen Rutheniumkomplexes führt nicht zur erwarteten zweifachen End-on-Koordination, wie für P_4 -Komplexe gefunden. Stattdessen erfolgt eine Insertion in eine As–As-Bindung, die durch die geringere As–As-Bindungsenergie und die energetisch bevorzugte Side-on-Koordinationsform in As_4 verursacht wird. Diese gesteigerte Reaktivität des As_4 -Tetraeders im Vergleich mit P_4 wird neue Wege für seine gezielte Aktivierung eröffnen.

Eingegangen am 8. April 2013

Online veröffentlicht am 10. Juni 2013

Stichwörter: Arsen · Dichtefunktionalrechnungen · Hauptgruppenchemie · Koordinationschemie · Ruthenium

- [1] A. Bettendorff, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1867**, *144*, 110–114.
- [2] H. Erdmann, M. V. Unruh, *Z. Anorg. Chem.* **1902**, *32*, 437–452.
- [3] a) O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *309*, 77–86; b) M. Di Vaira, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1757–1763; c) M. Di Vaira, S. Midollini, L. Sacconi, F. Zanobini, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 720–721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 676–677.
- [4] 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.
- [5] M. Scheer, G. Balázs, A. Seitz, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4236–4256.
- [6] a) R. P. Tan, N. M. Comerlato, D. R. Powell, R. West, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1251–1252; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1217–1218; b) O. J. Scherer, J. Vondung, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *376*, C35–C38; c) O. J. Scherer, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 751–762; d) O. J. Scherer, C. Blath, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *387*, C21–C24; e) C. Schwarzmaier, A. Noor, G. Glatz, M. Zabel, A. Y. Timoshkin, B. M. Cossairt, C. C. Cummins, R. Kempe, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7421–7424; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7283–7286; f) H. A. Spinney, N. A. Piro, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16233–16243.
- [7] P. Dapporto, S. Midollini, L. Sacconi, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 510; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 469.
- [8] T. Gröer, G. Baum, M. Scheer, *Organometallics* **1998**, *17*, 5916–5919.
- [9] M. Peruzzini, L. Marvelli, A. Romerosa, R. Rossi, F. Vizza, F. Zanobini, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 931–933.
- [10] a) I. de Los Rios, J.-R. Hamon, P. Hamon, C. Lapinte, L. Toupet, A. Romerosa, M. Peruzzini, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4028–4030; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3910–3912; b) M. Caporali, M. Di Vaira, M. Peruzzini, S. S. Costantini, P. Stoppioni, F. Zanobini, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 152–158; c) P. Barbaro, M. Di Vaira, M. Peruzzini, S. S. Costantini, P. Stoppioni, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6682–6690.
- [11] M. Di Vaira, P. Frediani, S. S. Costantini, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *Dalton Trans.* **2005**, 2234–2236.
- [12] C. Schwarzmaier, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 891–894; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 858–861.

- [13] M. I. Bruce, B. G. Ellis, P. J. Low, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **2003**, *22*, 3184–3198.
- [14] M. Cao, L. V. Do, N. W. Hoffman, M.-L. Kwan, J. K. Little, J. M. McGilvray, C. B. Morris, B. C. Söderberg, A. Wierzbicki, T. R. Cundari, C. H. Lake, E. J. Valente, *Organometallics* **2001**, *20*, 2270–2279.
- [15] D. C. Smith, C. M. Haar, L. Luo, C. Li, M. E. Cucullu, C. H. Mahler, S. P. Nolan, W. J. Marshall, N. L. Jones, P. J. Fagan, *Organometallics* **1999**, *18*, 2357–2361.
- [16] E. Becker, C. Slugovc, E. Rüba, C. Standfest-Hauser, K. Me-reiter, R. Schmid, K. Kirchner, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *649*, 55–63.
- [17] Y. U. Morino, I. T. Takeshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, *39*, 64–71.
- [18] B. M. Trost, M. U. Frederiksen, M. T. Rudd, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6788–6825; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6630–6666.
- [19] B. M. Cossairt, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15501–15511.