



Selektive Bildung und ungewöhnliche Reaktivität von Tetraarsabicyclo[1.1.0]butan-Komplexen**

Christoph Schwarzmaier, Alexey Y. Timoshkin, Gábor Balázs und Manfred Scheer*

Professor Hubert Schmidbaur zum 80. Geburtstag gewidmet

Abstract: Die selektive Bildung der zweikernigen Butterflykomplexe $\{[\text{Cp}''\text{Fe}(\text{CO})_2]_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-}\text{E}_4)\}$ ($\text{E} = \text{P}$ (**1a**), As (**1b**)) und $\{[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_3]_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-}\text{E}_4)\}$ ($\text{E} = \text{P}$ (**2a**), As (**2b**)) als neue Vertreter dieser seltenen Verbindungsklasse wurde durch die Reaktion von E_4 mit den entsprechenden dimeren Carbonylkomplexen gefunden. Die Komplexe **1a** und **2b** repräsentieren die ersten As_4 -Butterflyverbindungen in einer verbrückenden Koordinationsform. Überdies werden erste Studien zur Reaktivität von **1** und **2b** präsentiert, die die Bildung der präzedenzlosen As_8 -Cuneankomplexe $\{[\text{Cp}''\text{Fe}(\text{CO})_2]_2[\text{Cp}''\text{-}\text{Fe}(\text{CO})_2]_2(\mu_4, \eta^{1:2:2}\text{-}\text{As}_8)\}$ (**3b**) und $\{[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_3]_4(\mu_4, \eta^{1:1:1}\text{-}\text{As}_8)\}$ (**4**) zeigen. Die Verbindungen sind vollständig durch NMR- und IR-Spektroskopie sowie durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Zusätzlich geben DFT-Rechnungen Einsicht in den Umwandlungsweg von der E_4 -Butterflystruktur zum entsprechenden Strukturmotiv des Cuneans.

Die Koordination und Aktivierung von weißem Phosphor (P_4) und seines schwereren Verwandten, dem gelben Arsen (As_4), wurde zu einem Forschungsgebiet mit anhaltenden Interesse in den letzten Jahrzehnten. Besonders für P_4 wurde die Übergangsmetall- und Hauptgruppen-basierte Umwandlung des tetraedrischen Gerüstes ausführlich studiert.^[1] Für As_4 ist infolge der hohen Instabilität dieses Allotrops weitaus weniger über die Reaktivität gegenüber Übergangsmetallfragmenten bekannt.^[2] Unlängst gelang unserer Gruppe die Stabilisierung des intakten As_4 -Tetraeders durch die Koordination an Metallkationen oder durch Einschluss in polymere Matrizes oder sphärische Supramoleküle.^[3] Diese Ergebnisse regten uns an, die Aktivierung von gelbem Arsen durch Übergangsmetallfragmente zu untersuchen.

Die Aktivierung des E_4 -Tetraeders ($\text{E} = \text{P}$, As) verläuft üblicherweise über den schrittweisen Abbau der sechs E - E -Bindungen durch reduktive Spaltung. Die so gebildeten E_n -Liganden ($n = 1$ bis 4) werden entweder in der Koordinati-

onssphäre von Übergangsmetallkomplexen stabilisiert, oder sie reaggregieren zu größeren E_n -Liganden ($n > 4$). Allerdings ist der erste Schritt der Aktivierungskaskade die Spaltung einer E - E -Bindung, um eine Tetrapnicto-Bicyclo-[1.1.0]butan-Einheit zu bilden, die oft als Butterflyligand bezeichnet wird. Die E_4^{2-} -Einheit kann an ein oder zwei Lewis-azide Komplexfragmente koordinieren, um einkernige („side-on“) bzw. zweikernige (verbrückende) Butterflykomplexe zu bilden. Bisher sind jedoch nur sehr wenige Butterflykomplexe charakterisiert worden, die sich aus dem E_4 -Tetraeder ableiten (Abbildung 1). Während im Fall von Phosphor beide Butterflykoordinationsformen bekannt sind,

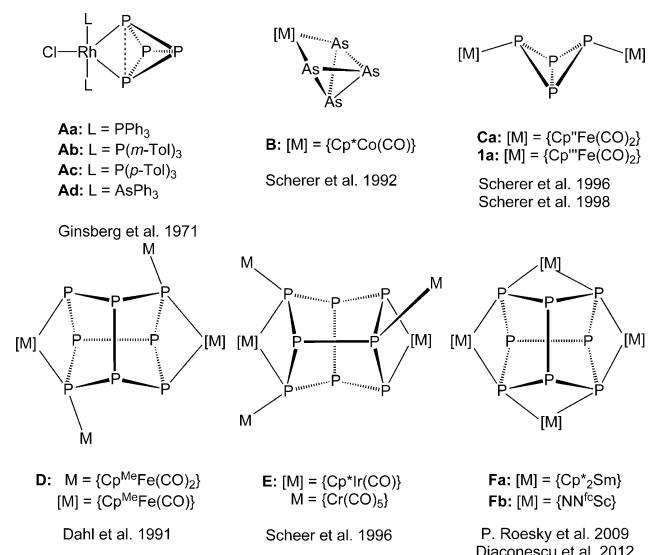


Abbildung 1. Ein- und zweikernige E_4 -Butterflykomplexe, die ausgehend von E_4 ($\text{E} = \text{P}$, As) erhalten wurden, sowie Übergangsmetallkomplexe mit P_8 -Cunean-Motiv.

[*] Dr. C. Schwarzmaier, Dr. G. Balázs, 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 (Russland)

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) unterstützt. C.S. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium.

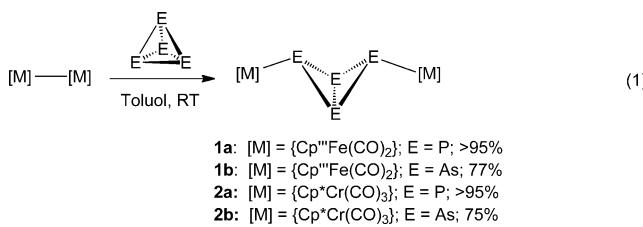
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201404653> zu finden.

$[\text{L}_2\text{ClRh}(\eta^2\text{-}\text{P}_4)]$ (**A**) ($\text{L} = \text{PPh}_3$, $\text{P}(m\text{-Tol})_3$, $\text{P}(p\text{-Tol})_3$, AsPh_3) und $\{[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-}\text{P}_4)\}$ (**C**) ($\text{Cp}^* = \text{Cp}''$ (1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl), Cp'' (1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)),^[4] ist bisher erst ein einkerniger As_4 -Butterflykomplex $[\text{Cp}^*(\text{CO})\text{Co}(\eta^{1:1}\text{-}\text{As}_4)]$ (**B**) ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) synthetisiert worden.^[2c]

Die Reaggregation kleiner E_n -Fragmente ($n = 1$ bis 4), die zur Bildung ausgedehnter Phosphorgerüste führt, ist für Übergangsmetall- und Hauptgruppen-vermittelte Aktivierungen von P_4 bekannt.^[5] Eines der interessantesten Polyphosphor-Strukturmotive ist der P_8 -Cuneankäfig, der im ele-

mentaren Hittorf'schen Phosphor vorkommt.^[6] Dahl und Mitarbeiter berichteten über die Bildung von $[(\text{Cp}^{\text{Me}}\text{Fe}(\text{CO})_2)_2(\text{Cp}^{\text{Me}}\text{Fe}(\text{CO}))(\mu_4\eta^{1:1:2-}\text{P}_8)]$ (**D**) ($\text{Cp}^{\text{Me}} = \text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$) durch Photolyse von $[(\text{Cp}^{\text{Me}}\text{Fe}(\text{CO})_2)_2]$ mit P_4 .^[7] Die Bildung von **D**, welches eine P_8^{4-} -Cuneaneinheit enthält, wurde ausgehend von P_2 -Intermediaten erklärt. Einige Jahre später verwendeten wir photolytische oder thermische Reaktionsbedingungen für die Synthese von $[(\text{Cp}^{\text{Me}}\text{Ir}(\text{CO})_2)_2(\text{Cr}(\text{CO})_5)_3(\mu_4\eta^{1:1:1:2-}\text{P}_8)]$ (**E**).^[8] Letztlich erweiterten die Gruppen von Roesky und Diaconescu die Familie der Übergangsmetall-Cuneankomplexe um zwei Beispiele mit f-Block-Elementen $[(\text{L}_2\text{M})_4(\mu_4\eta^{2:2:2-}\text{P}_8)]$ ($\text{L} = \text{Cp}^*$, $\text{M} = \text{Sm}$ (**Fa**); $\text{L}_2 = \text{NN}^{\text{fc}}$, $\text{M} = \text{Sc}$ (**Fb**)). In allen diesen Studien wurde kein Reaktionsweg angegeben.^[9] Diese Frage war noch offen und spekulierten, dass ein intermedierer P_4 -Butterflykomplex eine wichtige Rolle auf dem Weg zum P_8 -Cunean spielen könnte. Da zudem Cuneankomplexe des Arsen bislang unbekannt sind, wurde die Synthese von As_4 -Butterflykomplexen sowie von As_8 -Cuneanen ein erstrebenswertes Synthesenziele.

Die publizierte Methode zur Synthese von **1a** beinhaltet eine kurze Thermolyse (Toluol, 110 °C, 3 bis 5 min), gefolgt von einer chromatographischen Aufarbeitung.^[4b] Allerdings zeigten unsere präparativen Versuche hierbei eine sofortige und glatte Reaktion von $[(\text{Cp}^{\text{Me}}\text{Fe}(\text{CO})_2)_2]$ mit P_4 bereits bei Raumtemperatur, die zu dem hellorangefarbenen **1a** als einzigem Reaktionsprodukt in fast quantitativer Ausbeute führte [Gl. (1)].



Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1a** (C_6D_6) werden zwei charakteristische Triplets eines A_2M_2 -Spinsystems bei $\delta = -81.4$ und -325.0 ppm gefunden, die mit den von Scherer et al. berichteten Daten übereinstimmen.^[4b] Die Reaktion verläuft höchst wahrscheinlich über eine homolytische Spaltung der Fe-Fe-Bindung in $[(\text{Cp}^{\text{Me}}\text{Fe}(\text{CO})_2)_2]$. Die so entstehenden metallzentrierten 17-VE-Radikale reagieren mit weißem Phosphor und spalten eine der sechs P-P-Bindungen, um den P_4^{2-} -Butterflyliganden zu bilden, der durch zwei $\{\text{Cp}^{\text{Me}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}$ -Fragmente stabilisiert wird.

Da das neue Syntheseprotokoll einen einfachen Zugang zu den seltenen Butterflykomplexen in hohen Ausbeuten beschreibt, verwendeten wir anstatt von weißem Phosphor gelbes Arsen und variierten zudem die zweikernige Metallverbindung. Der Chromcarbonylkomplex $[(\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_3)_2]$ verfügt über eine lange Cr-Cr-Bindung von $3.310(1)$ Å^[10] und ist dafür bekannt, in Lösung in die Radikalspezies $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_3]^+$ zu dissoziieren.^[11] Die Reaktionen von $[(\text{Cp}^{\text{Me}}\text{Fe}(\text{CO})_2)_2]$ mit As_4 und die von $[(\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_3)_2]$ mit E_4 ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) in Toluol bei Raumtemperatur ergaben die drei unbekannten Butterflykomplexe $[(\text{Cp}^{\text{Me}}\text{Fe}(\text{CO})_2)_2(\mu_4\eta^{1:1-}\text{As}_4)]$ (**1b**) und $[(\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_3)_2(\mu_4\eta^{1:1-}\text{E}_4)]$ ($\text{E} = \text{P}$ (**2a**), As (**2b**)) in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten [Gl. (1)]. Die Produkte wurden als orangefarbene Feststoffe isoliert, die eine gute Löslichkeit in Toluol (**1b**) oder Dichlormethan (**2**) zeigen, aber nur schlecht in Hexan löslich sind. Als Feststoffe können sie unter einer inertten Atmosphäre für Monate ohne merkliche Zersetzung gelagert werden. Komplex **1b** zeigt im ^1H -NMR-Spektrum einen typischen Signalsatz für den Cp^{Me} -Liganden. Das Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak bei $m/z 990.0$. Im IR-Spektrum werden zwei starke CO-Absorptionsbanden bei 1990 und 1940 cm $^{-1}$ beobachtet, die im Vergleich mit **1a** um 10 cm $^{-1}$ rotwellig verschoben sind. Die ^1H -NMR-Spektren von **2a** und **2b** weisen ein charakteristisches Singulett für die Protonen der Cp^* -Liganden auf. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) von **2a** zeigt zwei Triplets eines A_2M_2 -Spinsystems bei $\delta = -95.2$ und -327.4 ppm. Die Massenspektren beider Chrom-Butterflykomplexe zeigten keine Molekülionenpeaks. Die detektierten Fragmente deuten auf eine etwas erhöhte Instabilität der Komplexe **2** im Vergleich mit **1a** und **1b** hin. Während **2a** starke CO-Absorptionsbanden im IR-Spektrum bei 1983 (vs), 1967 (vs), 1916 (vs), 1900 (vs) zeigt, sind die entsprechenden Signale von **2b** um ca. 10 cm $^{-1}$ rotverschoben. Die beobachtete Rotverschiebung in den IR-Spektren von **1b** und **2b** belegt, dass die As_4^{2-} -Liganden stärkere σ -Donor- und/oder schwächere π -Akzeptorliganden sind als ihre Phosphorderivate, unabhängig vom Metallfragment.

Die Molekülstrukturen von **1b** und **2b** werden in Abbildung 2 wiedergegeben (Details zur Röntgenstrukturanalyse von **2a** liefern die Hintergrundinformationen). Die Komplexe **1b** und **2b** weisen einen As_4 -Butterflyliganden auf, der zwei $\{\text{Cp}^{\text{Me}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}$ - bzw. $\{\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_3\}$ -Einheiten verbrückt. In beiden Komplexen ist die $\text{As}_3\text{-As}_4$ -Bindung ($2.405(3)$ und $2.367(1)$ Å) der Brückenkopfatome kürzer als die anderen As-As-Bindungen ($2.449(2)$ bis $2.461(3)$ Å in **1b** und $2.425(1)$ bis $2.454(1)$ Å in **2b**). Ein ähnlicher Trend der P-P-Bindungslängen innerhalb der P_4 -Butterflyeinheit wird in **1a** gefunden.^[4b] Der Abstand zwischen den beiden koordinierenden Atomen As_1 und As_2 ($3.184(2)$ und $3.032(1)$ Å in **1b** und **2b**) ist größer als der As-As-Abstand in As_4 ($2.396(5)^{[3]}$ bis $2.435(4)$ Å^[12]), aber noch unterhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien (3.70 Å), was auf eine schwache Wechselwirkung der beiden Atome hinweist. Die As-M-Bindungen sind in **1b** kürzer ($2.443(3)$ und $2.458(3)$ Å) als in **2b** ($2.641(1)$ und $2.614(1)$ Å), was eine geringere sterische Abschirmung der As_4 -Butterflyeinheit in den Chromderivaten im Vergleich zu den Eisenverbindungen anzeigt.

Überraschenderweise kristallisiert die As_4 -Butterflyverbindung $[(\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_3)_2(\mu_4\eta^{1:1-}\text{As}_4)]$ (**2b**) gemeinsam mit dem bisher unbekannten As_8 -Cuneankomplex $[(\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_3)_4(\mu_4\eta^{1:1:1-}\text{As}_8)]$ (**4**), welcher sich offenbar durch die Dimerisierung zweier Komplexe **2b** gebildet hat. Die Dimerisierung findet nicht während der Synthese statt, sondern während der Kristallisation. Interessanterweise waren alle Versuche erfolglos, Einkristalle nur von Komplex **2b** allein zu züchten. Die eingangs gebildeten orangefarbenen Kristalle verschwinden innerhalb einiger Stunden, und rot-orangefarbene Kokristalle von **2b** und **4** beginnen sich zu bilden. Wenn man allerdings eine Lösung von frisch erzeug-

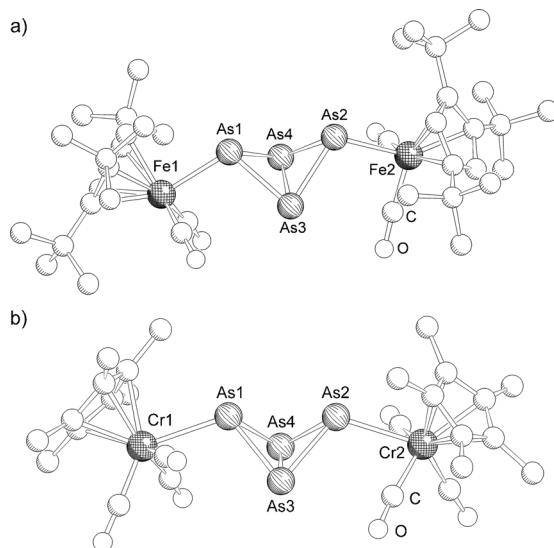
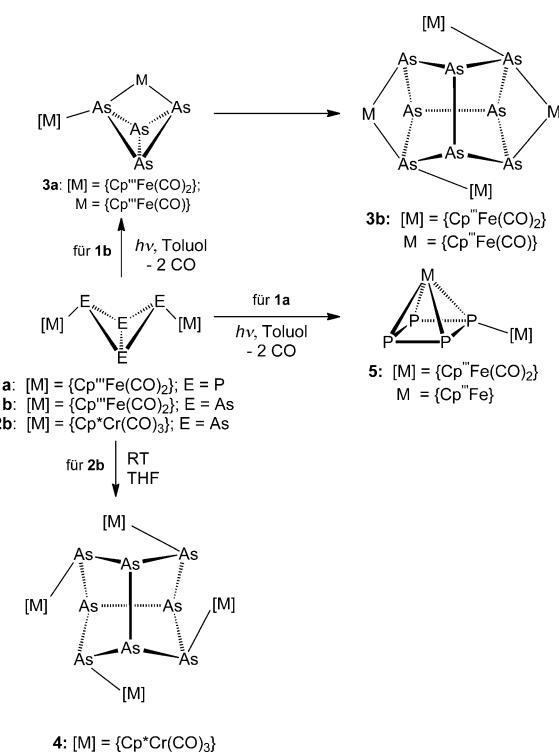


Abbildung 2. Molekülstrukturen von a) **1b** und b) **2b** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **1b**: Fe1-As1 2.443(3), Fe2-As2 2.458(3), As1-As3 2.449(2), As1-As4 2.461(3), As2-As3 2.452(2), As2-As4 2.460(3), As3-As4 2.405(3), As1-As2 3.184(2); As3-As1-As4 58.67(7), As3-As2-As4 58.63(8), As1-As3-As2 81.04(7), As1-As4-As2 80.65(9), As1-As3-As4 60.92(7), As1-As4-As3 60.42(7), As2-As3-As4 60.84(8), As2-As4-As3 60.53(8). **2b**: Cr1-As1 2.641(1), Cr2-As2 2.614(1), As1-As3 2.425(1), As1-As4 2.454(1), As2-As3 2.449(1), As2-As4 2.435(1), As3-As4 2.367(1) As1-As2 3.032(1); As3-As1-As4 58.06(3), As3-As2-As4 57.99(3), As1-As3-As2 76.93(4), As1-As4-As2 76.65(4), As1-As3-As4 61.58(3), As1-As4-As3 60.37(4), As2-As3-As4 60.73(4), As2-As4-As3 61.28(3).

tem **2b** unter normalen Bedingungen röhrt, verändert sich die Farbe der Lösung allmählich von Orange nach Rotbraun. Aus dieser Lösung können Einkristalle ausschließlich von Komplex **4** erhalten werden. Die ^1H -, ^{13}C - ^1H -NMR- und IR-Spektren der kokristallisierten Mischung von **2b** und **4** zeigen nur einen Signalsatz für die Methyl- und Carbonylgruppen der $\{\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_3\}$ -Fragmente. Deshalb sind die beiden Verbindungen nicht durch NMR- oder IR-Spektroskopie unterscheidbar. Überraschenderweise konnte für das Eisenderivat **1b** keine Cuneanbildung unter Normalbedingungen beobachtet werden. Daher wurde **1b** mit UV-Licht bestrahlt (Schema 1), was innerhalb von zwei Stunden zu einer Farbänderung von Hellorange nach Dunkelbraun führte.

Die chromatographische Aufarbeitung des Reaktionsgemisches führte zu einer dunkelbraunen Fraktion, die wahrscheinlich aus $[(\text{Cp}''\text{Fe}(\text{CO})_2)(\text{Cp}''\text{Fe}(\text{CO})](\mu,\eta^{1:2}\text{-As}_4)$ (**3a**) besteht, sowie einer dunkelgrünen Fraktion von $[(\text{Cp}''\text{Fe}(\text{CO})_2)_2(\text{Cp}''\text{Fe}(\text{CO})_2)(\mu_4,\eta^{1:1:2:2}\text{-As}_8)$ (**3b**; Schema 1). Das IR-Spektrum der braunen Fraktion zeigt drei Carbonylbanden bei 1988, 1938 und 1908 cm^{-1} , was das Vorliegen einer terminalen $\{\text{Cp}''\text{Fe}(\text{CO})_2\}$ -Gruppe und einer verbrückenden $\{\text{Cp}''\text{Fe}(\text{CO})\}$ -Einheit belegt.^[13] Das IR-Spektrum von **3b** weist ebenfalls drei Banden für die Carbonylgruppen bei 1997, 1954 und 1885 cm^{-1} auf. Im Massenspektrum wird der Molekülionenpeak gefunden (m/z 1924.5). Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt Signale für einen frei rotierenden $\text{Cp}''\text{-Liganden}$ sowie für einen $\text{Cp}''\text{-Liganden}$ mit gehinderter Rotation. Einkristalle von **3b**, die für die Rönt-



Schema 1. Bildung der As_8 -Cuneankomplexe **3b** und **4** durch Dimerisierung der As_4 -Butterflykomplexe **1b** und **2b**.

genstrukturanalyse geeignet sind, konnten aus konzentrierten Lösungen der grünen und der braunen Fraktion erhalten werden. Die Molekülstruktur der Cuneankomplexe ist in Abbildung 3 wiedergegeben.

Das zentrale Strukturmotiv der Komplexe **3b** und **4** ist eine As_8 -Cuneaneinheit, die am besten als As_8^{4-} -Ligand beschrieben werden kann. Die As-As-Bindungslängen (2.4317(5) bis 2.4607(4) Å für **3b** und 2.4229(8) bis 2.4600(8) Å für **4**) sind gut mit As-As-Einfachbindungen vergleichbar (2.396(5)^[3] bis 2.435(4) Å).^[12] Die M-As-Bindungslängen für die terminalen koordinierten Metallfragmente (2.4675(6) Å und 2.4692(6) Å für **3b** und 2.608(1) Å bis 2.635(1) Å für **4**) ähneln denen, die in den Ausgangsstoffen **1b** und **2b** gefunden wurden. Der Hauptunterschied zwischen den beiden Cuneankomplexen besteht in der Art, in der die vier Übergangsmetallcarbonylfragmente koordiniert sind. Während in **3b** zwei terminale und zwei verbrückende Koordinationsformen gefunden werden, sind die $\{\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_3\}$ -Einheiten in **4** terminal gebunden. Dieses Strukturmotiv konnte bisher für Cuneankomplexe nicht beobachtet werden.

Überraschenderweise führt die Photolyse von **1a** nicht zum analogen P_8 -Cuneankomplex, sondern zum Verlust zweier Carbonylliganden und der Bildung von $[(\text{Cp}''\text{Fe})-(\text{Cp}''\text{Fe}(\text{CO})_2)(\mu,\eta^{1:4}\text{-P}_4)]$ (**5**) als einzigem Reaktionsprodukt (für Details siehe die Hintergrundinformationen). Im Unterschied dazu wird das Eisenderivat **1b** nur einmal decarbonyliert, und eine erneute Aggregierung wird beobachtet. Die Bildung von **3b** verläuft wahrscheinlich über die Dimerisierung von **3a**, erkennbar am gleichen Fe/As-Verhältnis und den gleichen Koordinationsformen der Eiseneinheiten. Zusätzlich kristallisiert **3b** aus Lösungen von reinem **3a**. Ein

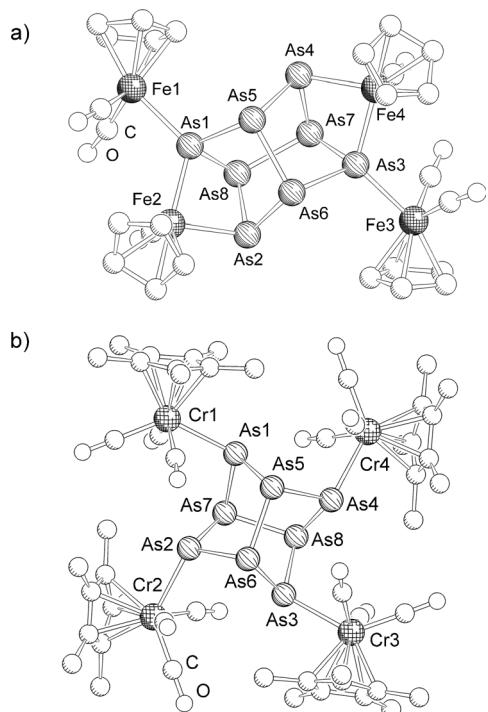


Abbildung 3. Molekülstruktur von a) **3b** und b) **4** im Kristall (ohne Wasserstoffatome und *tert*-Butylgruppen). Ausgewählte Bindungslängen [\AA]: **3b**: Fe1-As1 2.4675(6), Fe2-As1 2.4253(5), Fe2-As2 2.4067(6), Fe3-As3 2.4692(6), Fe4-As3 2.4205(5), Fe4-As4 2.4213(6), As1-As5 2.4562(4), As1-As8 2.4557(4), As2-As6 2.4356(4), As2-As8 2.4323(4), As3-As6 2.4607(4), As3-As7 2.4499(4), As4-As5 2.4423(4), As4-As7 2.4317(5), As5-As6 2.4299(4), As7-As8 2.4348(5). **4**: Cr1-As1 2.608(1), Cr2-As2 2.628(1), Cr3-As3 2.626(1), Cr4-As4 2.635(1), As1-As5 2.4356(8), As1-As7 2.4246(8), As2-As6 2.4267(8), As2-As7 2.4412(8), As3-As6 2.4423(8), As3-As8 2.4266(8), As4-As5 2.4229(8), As4-As8 2.4470(8), As5-As6 2.4600(8), As7-As8 2.4543(8).

ähnliches Reaktionsverhalten kann auch für die bereits erwähnte Photolyse von $[(\text{Cp}^{\text{Me}}\text{Fe}(\text{CO}))_2]$ mit P_4 angenommen werden, die zum P_8 -Cuneankomplex **D** führt.^[7] In beiden Fällen scheint der Raumbedarf des Cp^{R} -Liganden eine wichtige Rolle für die Bildung des E_8 -Cuneangerüstes ($\text{E} = \text{P}$, As) zu spielen. Während der sperrige Cp''' -Ligand im Fall von **1a** jegliche P-P-Wechselwirkung verhindert, ist der schlanke Cp^{Me} -Ligand nicht sperrig genug, um die entsprechenden Butterflykomplexe und/oder die einfach decarbonylierte Spezies abzuschirmen. Folglich wird die Bildung des P_8 -Cuneans **D** beobachtet. Im Fall des Arsen liefert der Cp''' -Ligand genug sterische Abschirmung, um den As_4 -Butterflykomplex **1b** zu stabilisieren. Der Verlust eines Carbonylliganden führt zum verbrückenden Butterflykomplex **3a**, in dem das As_4 -Gerüst nicht genügend durch die beiden $[\text{Cp}''\text{Fe}(\text{CO})_n]$ -Fragmente ($n = 1$ oder 2) abgeschirmt wird. Folglich sind intermolekulare As-As-Wechselwirkungen möglich, welche zum Dimerisierungsprodukt **3b** führen. Im Unterschied dazu dimerisiert **2b** bereits bei Raumtemperatur zum entsprechenden As_8 -Cuneankomplex. Die Ursache für die erhöhte Dimerisierungstendenz könnte der geringe sterische Anspruch des $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Fragments im Vergleich zur größeren $[\text{Cp}''\text{Fe}(\text{CO})_2]$ -Einheit sein. Folglich sind intermolekulare As-As-Wechselwirkungen für den Butterfly-

komplex **2b** möglich, und keine initiale Decarbonylierung ist notwendig.

Um tiefere Einsicht in die experimentellen Beobachtungen zu erhalten, wurden DFT-Rechnungen auf dem B3LYP/def2-SVP-Theorieniveau durchgeführt, die auf die Dimerisierungstendenz der Butterflykomplexe, den Einfluss des Cp^{R} -Liganden und das unterschiedliche Reaktionsverhalten der Arsen- und Phosphorderivate gerichtet waren.

Während die direkte Dimerisierung der E_4 -Butterflykomplexe für die Eisenderivate **1** als hoch endotherm vorhergesagt wurde, ist sie für beide Cr-Verbindungen **2** exotherm. Werden jedoch auch Entropieeffekte mitberücksichtigt, ist die hypothetische Dimerisierung von **2a** (23 kJ mol^{-1}) energiereicher als die von **2b** (7 kJ mol^{-1}). Dies bestätigt die experimentellen Beobachtungen der Bildung von **4**, jedoch nicht die Dimerisierung von **2a**. Kinetische Ursachen, wie die E-E-Bindungsstärke, können auch eine wichtige Rolle spielen.

Generell ist die Decarbonylierung von **1a** und **1b** hoch endotherm. Allerdings erklärt ein näherer Blick auf die decarbonylierten Spezies und ihr Reaktionsverhalten die experimentellen Beobachtungen. Um den Einfluss des Cp^{R} -Liganden zu bestimmen, wurden die decarbonylierten Spezies $[(\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\text{CO})_2)\{\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\text{CO})\}(\mu, \eta^{1:2}\text{-E}_4)]$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^*$, $\text{E} = \text{P}$ (**I**), As (**II**); $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}''$, $\text{E} = \text{P}$ (**III**), As (**IV** = **3a**)) als Modellsysteme gewählt. Während für die Cp^* -Derivate **I** und **II** die Dimerisierungen exergonisch sind, sind sie für **III** und **IV** mit dem großen Cp''' -Substituenten endergonisch. Dies bestätigt die Ergebnisse von Dahl et al., die die Bildung des P_8 -Cuneankomplexes mit dem kleinen Cp^{Me} -Substituenten beobachteten.^[7] Weiterhin wird der stabilisierende Effekt des großen Cp''' -Liganden angedeutet.

Die Rechnungen sagen auch voraus, dass die Dimerisierung der P-Derivate **I** und **III** im Vergleich mit den As-Derivaten **II** und **IV** energetisch begünstigt ist (um 20 und 33 kJ mol^{-1}). Auf den ersten Blick widerspricht dieses Resultat der experimentell beobachteten Dimerisierung von **IV**, aber nicht von **III**. Jedoch wurde die Möglichkeit einer zweiten Decarbonylierung mit berücksichtigt. Der Verlust einer zusätzlichen CO-Gruppe von **III** wird als weniger endergonisch vorausgesagt als für **IV** (5.5 kJ mol^{-1} bzw. 42.3 kJ mol^{-1} in der Gasphase). Folglich ist es in Lösung wahrscheinlicher, dass **III** einen zweiten CO-Liganden verliert, was zur Bildung von **5** führt, während **IV** dimerisiert, was den As_8 -Cuneankomplex **3b** ergibt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass wir über die milde und selektive Bildung der zweikernigen Butterflykomplexe $[(\text{L}_n\text{M})_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-E}_4)]$ ($\text{E} = \text{P}$, As ; $\text{L}_n\text{M} = \text{Cp}'''/\text{Cp}''/\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2$, $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_3$) als neue Vertreter dieser kaum bekannten Verbindungsklasse berichteten. Die Komplexe **1b** und **2b** repräsentieren die ersten As_4 -Butterflyverbindungen in einer verbrückenden Koordinationsform. Überdies wurden erste Studien zur Reaktivität von **1b** und **2b** präsentiert, die die Bildung beispieloser As_8 -Cuneankomplexe **3b** und **4** zeigen. DFT-Rechnungen erklären die spontane Bildung des Cr_4As_8 -Cuneans, während der Fe_4As_8 -Cuneankomplex nur nach photolytischer Aktivierung gebildet wird. Ebenfalls wurde gezeigt, dass der sterische Anspruch des verwendeten Cp^{R} -Liganden und ein potenzieller zweiter Decarbonylierungs-

schritt eine wichtige Rolle in der Bildung dieser Komplexe und ihrer strukturellen Unterschiede spielen.

Eingegangen am 24. April 2014
Online veröffentlicht am 1. Juli 2014

Stichwörter: Arsen · Cunean · Hauptgruppenchemie · Phosphor · Butterflystrukturen

- [1] a) B. M. Cossairt, N. A. Piro, C. C. Cummins, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4164–4177; b) M. Scheer, G. Balázs, A. Seitz, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4236–4256; c) M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Peruzzini, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4178–4235; d) S. Khan, S. S. Sen, H. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2169–2179; e) N. A. Giffin, J. D. Masuda, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1342–1359.
- [2] a) O. J. Scherer, R. Winter, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 860–861; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 850–852; b) O. J. Scherer, J. Schulze, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *484*, c5–c7; c) O. J. Scherer, K. Pfeiffer, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2367–2372; d) O. J. Scherer, G. Kemény, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1145–1148; e) O. J. Scherer, J. Vondung, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *376*, C35–C38; f) O. J. Scherer, C. Blath, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *387*, C21–C24; g) M. Di Vaira, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1757–1763; h) M. Di Vaira, S. Midollini, L. Sacconi, F. Zanobini, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 720–721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 676–677; i) 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; j) C. Schwarzmaier, M. Bodensteiner, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 295–299; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 290–293; k) H. A. Spinney, N. A. Piro, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16233–16243.
- [3] a) C. Schwarzmaier, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 891–894; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 858–861; b) C. Schwarzmaier, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7751–7755; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7600–7603; c) C. Schwarzmaier, A. Schindler, C. Heindl, S. Scheuermayer, E. V. Peresypkina, A. V. Virovets, M. Neumeier, R. Gschwind, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11097–11100; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10896–10899.
- [4] a) A. P. Ginsberg, W. E. Lindsell, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2082–2084; b) O. J. Scherer, T. Hilt, G. Wolmershäuser, *Organometallics* **1998**, *17*, 4110–4112; c) O. J. Scherer, G. Schwarz, G. Wolmershäuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 951–957.
- [5] a) F. Dielmann, M. Sierka, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7012–7016; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6860–6864; b) J. D. Masuda, W. W. Schoeller, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14180–14181.
- [6] H. Thurn, H. Krebs, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 1101–1102; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 1047–1048.
- [7] M. E. Barr, B. R. Adams, R. R. Weller, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3052–3060.
- [8] M. Scheer, U. Becker, E. Matern, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 721–724.
- [9] a) S. N. Konchenko, N. A. Pushkarevsky, M. T. Gamer, R. Köppe, H. Schnöckel, P. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5740–5741; b) W. Huang, P. L. Diaconescu, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2216–2218.
- [10] L. Y. Goh, T. W. Hambley, D. J. Dahrenbourg, J. Reibenspies, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *381*, 349–356.
- [11] T. J. Jaeger, M. C. Baird, *Organometallics* **1988**, *7*, 2074–2076.
- [12] Y. Morino, T. Ukaji, T. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, *39*, 64–71.
- [13] Die IR-Daten von **3a** stimmen sehr gut mit denen des P-Analogen $\left[\{Cp'Fe(CO)_2\}(\mu,\eta^{1,2}-P_4)\{Cp'Fe(CO)\}\right]$ überein, welches durch Scherer et al. synthetisiert und strukturell charakterisiert wurde.^[4b]