

Stufenweise Bildung eines 1,3-Butadien-Analogons aus gemischten schwereren Elementen der Gruppe 15

Michael Seidl, Gábor Balázs, Alexey Y. Timoshkin und Manfred Scheer*

Professor Gernot Frenking zum 70. Geburtstag gewidmet

Abstract: Die Reaktion des Phosphinidenkomplexes $[Cp^*P\{W(CO)_5\}_2]$ (**1a**) mit Di-*tert*-butylcarboimidophosphinen führt zur P-C-Käfigverbindung **6** und dem Lewis Säure-Base-Addukt $[Cp^*P\{W(CO)_5\}_2(CNtBu)]$ (**2a**). Der analoge Arsidenkomplex bildet dagegen bei tiefen Temperaturen den Arsaphosphenkomplex $\{[W(CO)_5]\{\eta^2-(Cp^*)As=P(tBu)\}\{W(CO)_5\}_2\}$ (**3**), der bei diesen Temperaturen mit einem zweiten Äquivalent an Carboimidophosphinen zu $\{[W(CO)_5]\{\eta^2-\{(Cp^*)(tBu)P\}As=P(tBu)\}\{W(CO)_5\}_2\}$ (**5**) reagiert, wahrscheinlich durch Insertion einer Phosphiniden-Einheit (*tBu*P) in eine As-C-Bindung. Bei Raumtemperatur führt eine Radikalreaktion von **3** zu $\{[(tBu)P=As-As=P(tBu)]\}\{W(CO)_5\}_4$ (**4**), dem ersten neutralen 1,3-Butadien-Analogen, das ausschließlich gemischte schwerere Elemente der Gruppe 15 enthält. Verbindung **4** setzt sich aus zwei P-As-Doppelbindungen zusammen, die über die Arsenatome verbunden sind.

Mehrachbindungen zwischen den schwereren Hauptgruppenelementen sind von großem Interesse. Im Jahre 1981 wurden die ersten Beispiele eines stabilen Diphosphens $ArP=PAR$ ($Ar = 2,4,6$ -Tri-*tert*-butylphenyl),^[1] eines stabilen Silens $(Me_3Si)_2Si=C(Ad)OSiMe_3$ ($Ad = Adamantyl$),^[2] und eines stabilen Disilens $(Mes)_2Si=Si(Mes)_2$ ($Mes = 2,4,6$ -Trimethylphenyl)^[3] publiziert. Seitdem wurde über zahlreiche Verbindungen mit Doppel- und Dreifachbindungen berichtet.^[4] Für 1,3-Butadien-artige konjugierte Systeme mit zwei Doppelbindungen zwischen den schwereren Elementen sind jedoch nur wenige Beispiele bekannt. Weidenbruch et al. berichteten 1997 über das erste Tetrasilabuta-1,3-dien (**I**),^[5] und drei Jahre später über das erste Tetragermabuta-1,3-dien (**III**, Abbildung 1).^[6] Im Jahr 2004 berichtete Sekiguchi über ein weiteres Tetrasila-1,3-butadien (**II**).^[7] Für die schwereren Gruppe-15-Elemente sind lediglich drei Beispiele von dianionischen Butadieniid-Analoga mit organischen Substituenten bekannt (Abbildung 1). Verbindung **IV** ist ein Thalliumsalz eines Diaryltetraphosphabutadieniides,^[8] **V** ist ein Natriumsalz eines tri-*tert*-butylsilylierten Tetraphosphabutadieniides,^[9] und **VI** repräsentiert einen Cobaltkomplex mit

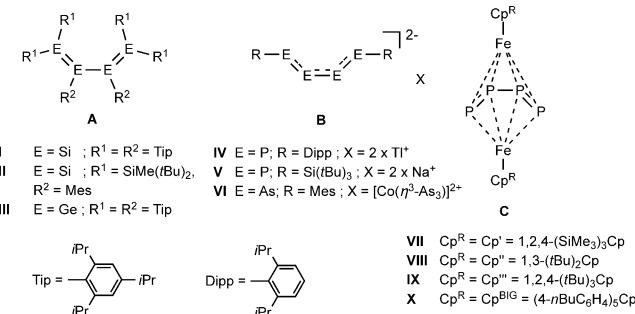


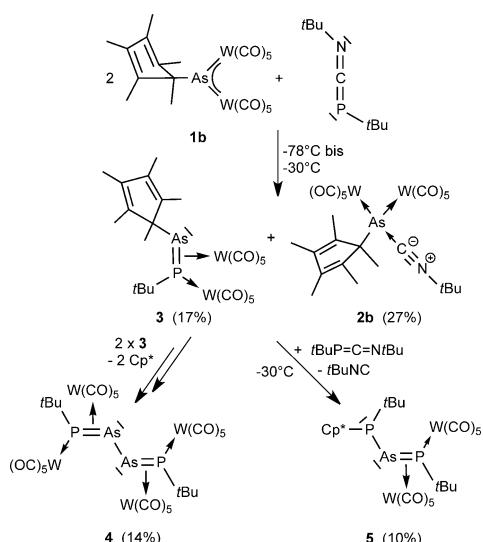
Abbildung 1. Beispiele für homonukleare Butadien-Analoga schwerer Hauptgruppenelemente.

einem Diaryltetraarsabutadieniid-Liganden.^[10] Weiterhin sind Sandwichkomplexe des Typs **C** $[(Cp^*Fe)_2(\mu,\eta^{4:4}:P_4)]$ (Abbildung 1)^[11] und einige koordinierte Co-Analoga^[12] bekannt, die formal ionische P_4^{2-} -Ketten darstellen. Im Unterschied dazu sind neutrale oder gemischte Analoga des 1,3-Butadiens mit schwereren Elementen der Gruppe 15 bisher unbekannt.

Vor kurzem berichteten wir über die Reaktion der Pentelidenkomplexe $[Cp^*E\{W(CO)_5\}_2]$ ($E = P, As$) mit Heterokumulen, wie Carbodiimiden und Alkylaziden, die zu Vierring-Heterocyclen führt. Für Alkylazide wurde das erste Beispiel eines Triazaphosphet-Komplexes erhalten.^[13] Diese Reaktionen verlaufen über eine 1,3-Cycloaddition, und die Sequenz des gebildeten Heterocyclus wird durch das verwendete Heterokumulen bestimmt. Deshalb suchten wir nach geeigneten Heterokumulen, um seltene oder gar unbekannte Heterocyclen zu erhalten. Folglich stellte sich bei Carboimidophosphinen ($R-P=C=N-R$) die Frage, welches Atom, N oder P, als Nucleophil am elektronophilen E-Zentrum der Pentelidene angreifen würde. Im Anschluss erwarteten wir die Bildung viergliedriger Heterocyclen der Sequenz EPCN ($E = P, As$). Für $E = P$ sind nur wenige Beispiele bekannt,^[14] während AsPCN-Heterocyclen bisher unbekannt sind. Hier berichten wir über die Reaktion des Pentelidenkomplexes $[Cp^*E\{W(CO)_5\}_2]$ ($E = P, As$) mit Carboimidophosphinen, die über ein Arsaphosphen-Intermediat zur Bildung eines beispiellosen gemischten Butadien-Derivates führt.

Die Reaktion des Arsidenkomplexes mit dem Carboimidophosphinen im stöchiometrischen Verhältnis 2:1 bei tiefen Temperaturen ($-78^\circ C$) ist mit einem Farbwechsel von Dunkelblau nach Orange verbunden. Nach dem Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur werden die Produkte **2b** und **4** (Schema 1) isoliert. Die vermutete 1,3-

[*] Dr. M. Seidl, Dr. G. Balázs, Prof. Dr. M. Scheer
Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg
93040 Regensburg (Deutschland)
E-Mail: manfred.scheer@ur.de
Prof. Dr. A. Y. Timoshkin
Institute of Chemistry, St. Petersburg State University
7/9 Universitetskaya nab. 199034, St. Petersburg (Russland)
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201507355> zu finden.



Schema 1. Reaktion von **1b** mit Di-*tert*-butylcarboimidophosphoren.
Ausbeuten der isolierten Produkte in Klammern.^[20]

Cycloaddition findet nicht statt. Vielmehr überträgt das Carboimidophosphoren eine Phosphiniden-Einheit (*t*BuP) auf das Arsiniden **1b**, was eine Reaktionssequenz einleitet, die **4** als Endprodukt ergibt. Das gleichzeitig abgespaltene *t*BuNC reagiert ebenfalls mit **1b**, um das Lewis-Säure-Base-Addukt [$\text{Cp}^*\text{As}[\text{W}(\text{CO})_5]_2(\text{iBuNC})$] (**2b**) zu bilden. Es sind nur wenige Beispiele bekannt, bei denen Carboimidophosphorene als Phosphiniden-Übertragungsreagens fungieren, zum Beispiel die Reaktion von $\text{F}_3\text{C}-\text{P}=\text{C}-\text{N}-\text{iBu}$ mit Me_3P oder mit 2,3-Dimethylbutadien (DMB).^[15] Für Phosphaketene, die wie Carboimidophosphorene auch Phosphakumulene repräsentieren, ist diese Reaktionsart üblicher.^[16] Verbindung **2b** wurde bereits über die Reaktion des Arsinidenkomplexes (**1b**) mit *tert*-Butyisonitril (*t*BuNC) erhalten.^[17] Demgegenüber ist **4** das erste Beispiel eines neutralen 1,3-Butadien-Analogons aus gemischten schwereren Elementen der Gruppe 15.^[18] Verbindung **4** besteht aus zwei Arsaphosphoren-Einheiten, die über die beiden Arsenatome verbunden sind. Je ein $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragment wird durch ein Phosphoratom koordiniert und die beiden anderen $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragmente werden seitlich von den beiden As=P-Doppelbindungen koordiniert. Im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt **4** ein Singulett bei $\delta = 77.7$ ppm mit einem ABX-artigen Spektrum für die ^{183}W -Sattelitensignale ($^3J(\text{P},\text{P}) = 16.7$ Hz, $^1J(\text{P},\text{W}) = 37.5$ Hz, $^1J(\text{P},\text{W}) = 223$ Hz).^[19] Die Reaktion wurde mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie bei -80°C verfolgt, wo ein Singulett bei $\delta = 47.5$ ppm ($^1J(\text{P},\text{W}) = 48$ Hz, $^1J(\text{P},\text{W}) = 202$ Hz) beobachtet wurde. Um die beobachtete Spezies zu identifizieren, wurde die Reaktion bei tiefen Temperaturen durchgeführt (von -78°C bis -30°C). Nach dem chromatographischen Aufarbeiten bei -30°C konnten **3** und das Lewis-Säure-Base-Addukt **2b** isoliert werden (Schema 1). Verbindung **3** repräsentiert ein Arsaphosphoren mit einem Cp^* -Substituenten am Arsenatom und einer *tert*-Butylgruppe am Phosphoratom, das η^1 an ein $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragment koordiniert. Die P-As-Doppelbindung koordiniert η^2 an ein zweites $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragment. Das Massenspektrum (LIFD) von **3** zeigt zwei Peaks, einen schwachen bei m/z 946.3 für das

Molekülion und einen intensiven bei m/z 811.2 für ein Fragment von **3**, das einen Cp^* -Substituenten verloren hat.

Wir untersuchten ebenfalls den Einfluss der Stöchiometrie auf die Reaktion des Arsinidenkomplexes mit dem Carboimidophosphoren, indem ein Überschuss des Carboimidophosphorens (Verhältnis 1:2) verwendet wurde. Wird die Reaktionsmischung von -78°C auf Raumtemperatur erwärmt, so werden die Verbindungen **2b** und **4** erhalten. Hält man die Reaktionslösung für einige Tage bei -28°C , führt das zu dem neuen Produkt **5**. Diese Verbindung wird wahrscheinlich über die Insertion einer Phosphiniden-Einheit (*t*BuP) in die As-C-Bindung von **3** gebildet. Das ^{31}P -NMR-Spektrum (-30°C) von Kristallen von **5**, aufgelöst in CD_2Cl_2 bei -30°C , ergibt zwei Signalsätze (siehe die Hintergrundinformationen) im Verhältnis 9:1, die wahrscheinlich Isomere repräsentieren. Es ist zu vermerken, dass die Molekülstruktur von **5** eine Fehlordnung im Verhältnis 96:4 im Kristall zeigt, was ein Hinweis auf ein anderes Isomer sein könnte. Infolge des geringen Prozentsatzes der Fehlordnung in der zweiten Komponente konnte nur das AsP_2W_2 -Schweratomgerüst verfeinert werden (siehe die Hintergrundinformationen). Erwärmen der Lösung auf Raumtemperatur ergab ein Isomerenverhältnis von 7:3 [Isomer 1 (70%): $\delta = 76.6$ (d, $^2J(\text{P},\text{P}) = 95$ Hz, $^1J(\text{P},\text{W}) = 210$ Hz, $^1J(\text{P},\text{W}) = 30$ Hz), 77.4 ppm (d, $^2J(\text{P},\text{P}) = 95$ Hz); Isomer 2 (30%): $\delta = 67.9$ ($^2J(\text{P},\text{P}) = 110$ Hz), 81.4 ppm ($^2J(\text{P},\text{P}) = 110$ Hz, $^1J(\text{P},\text{W}) = 223$ Hz, $^1J(\text{P},\text{W}) = 33$ Hz)].

Die Molekülstrukturen von **3**, **4** und **5** (Abbildung 2) zeigen alle das seltene Strukturmotiv eines Arsaphosphorens, das η^2 an ein Übergangsmetallfragment koordiniert ist.^[21] Die P1-As1-Abstände betragen 2.2663(7) Å (**3**), 2.258(1) Å (**4**) bzw. 2.265(1) Å (**5**). Wenn diese Abstände mit den As-P-Bindungen in $[\text{Mes}^*\text{P}=\text{AsCH}(\text{SiMe}_3)_2]$ (As-P 2.125(1) Å)^[22] und $[\text{iBu}_6\text{As}_2\text{P}_6]$ (As-P2 2.361(2) Å)^[23] verglichen werden, ist es offensichtlich, dass sie im Bereich zwischen Einfach- und Doppelbindungen liegen. Verbindung **3** weist außerdem mit 2.061(3) Å eine lange As-C-Bindung zwischen dem Arsenatom und dem Cp^* -Substituenten auf. Diese lange As-C-Bindung deutet bereits auf die Schwäche dieser Bindung und ihrer leichten Spaltbarkeit hin, welche vermutlich die Bildung von **4** erleichtert. Anstatt dieser As-C-Bindung besitzt **4** eine As-As-Bindung mit 2.424(1) Å, die im Bereich einer Einfachbindung liegt. Verbindung **5** zeigt neben der koordinierten As1-P1-Doppelbindung (2.265(1) Å) auch eine As1-P2-Einfachbindung (2.351(1) Å).

Die Reaktion zweier Äquivalente des Phosphinidenkomplexes mit einem Äquivalent des Di-*tert*-butylcarboimidophosphorens findet auch bei tiefen Temperaturen statt, und die Verbindungen **2a** und **6** werden im Verhältnis von 1:1 gebildet (belegt durch das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung; Schema 2). Verbindung **6** ist ein polycyclischer P-C-Käfigkomplex. Durch Verwendung eines Überschusses an Carboimidophosphoren (stöchiometrisches Verhältnis 1:2) kann man die gebildete Menge an **6** steigern, es ist jedoch nicht möglich, die Bildung von **2a** komplett zu unterdrücken. Die Produkte sind mittels Säulenchromatographie trennbar. Verbindung **6** zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Signale bei $\delta = 51.9$ ppm ($^1J(\text{P},\text{P}) = 146$ Hz, $^1J(\text{P},\text{W}) = 229$ Hz) und -115.8 ppm ($^1J(\text{P},\text{P}) = 146$ Hz, $^1J(\text{P},\text{W}) = 229$ Hz), die für ein AM-Spinsystem charakteristisch sind.

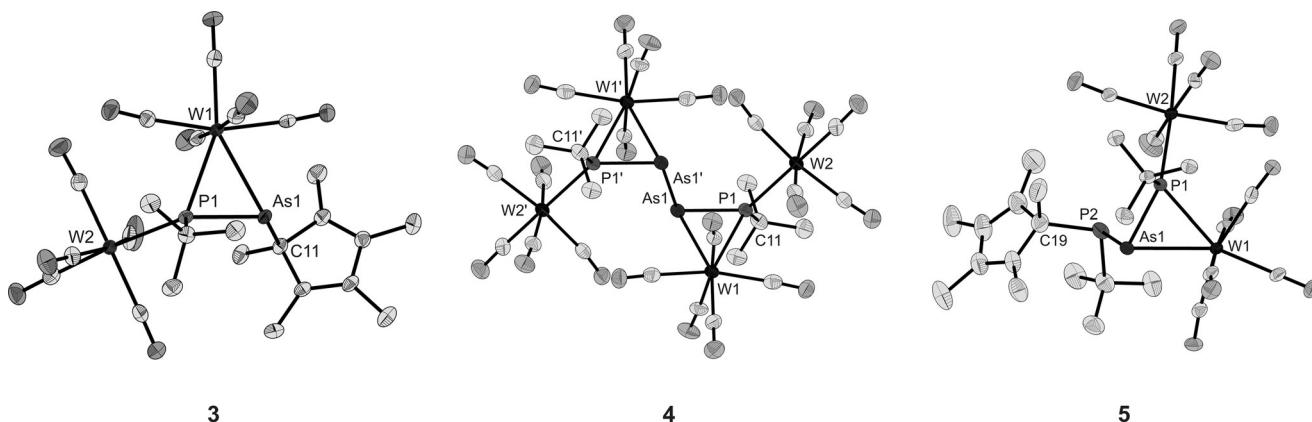
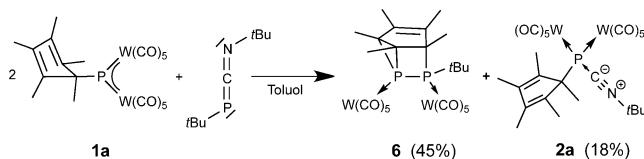


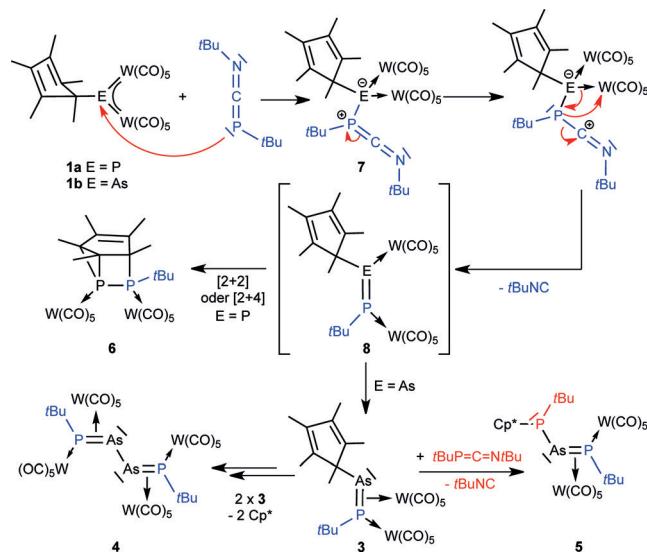
Abbildung 2. Molekülstrukturen von **3**, **4** und **5**. Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sind nicht gezeigt.



Schema 2. Reaktion von **1a** mit Di-*tert*-butylcarboimidophosphen.
Ausbeuten der isolierten Produkte in Klammern.^[20]

Die Molekülstruktur von **6** ist in Abbildung 3 gezeigt. Der P-P-Abstand beträgt $2.195(1)$ Å. Die P-C-Abstände sind mit $1.895(3)$ Å, $1.934(3)$ Å bzw. $1.940(3)$ Å etwas größer als üblich. Diese Verlängerung ist besonders bei der P2-C15-Bindung ausgeprägt, was auf den sterischen Anspruch des *t*Bu-Substituenten zurückgeführt werden kann. Ein ähnlicher Komplex, der anstelle der *t*Bu-Gruppe einen zweiten Cp*-Substituenten trägt, wurde durch die Streubel-Gruppe berichtet.^[24]

Ein möglicher Reaktionsverlauf für die Reaktion von **1a/b** mit Di-*tert*-butylcarboimidophosphen ist im Schema 3 gezeigt. Der erste Reaktionsschritt ist der nucleophile Angriff durch das Phosphoratom des Carboimidophosphens am Pentelatom, was zum Lewis-Säure-Base-Addukt **7a/b** führt. Allerdings war es nicht möglich, diese Adduktbildung mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie zu verfolgen. Selbst bei -80°C werden bereits die Signale der Verbindungen **2a**, **3** und **6**



Schema 3. Vorgeschlagener Reaktionsverlauf für die Reaktion von **1a/b** mit Di-*tert*-butylcarboimidophosphen.

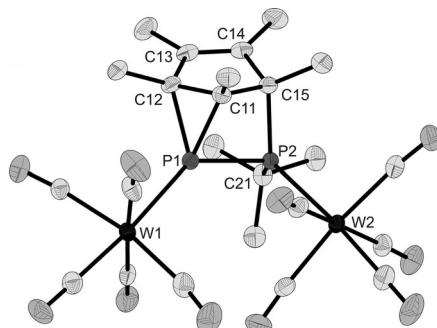


Abbildung 3. Molekülstruktur von **6**. Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sind nicht gezeigt.

beobachtet. Demzufolge erfolgt unmittelbar nach der Adduktbildung eine Wanderung eines $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragmentes, gefolgt von der Eliminierung einer *t*BuNC-Einheit. Diese freigesetzte *t*BuNC-Einheit reagiert mit freiem **1a/b** zu **2a/b**. Nach der Eliminierung des Isonitrils wird das Intermediat **8** gebildet. Diese Verbindung repräsentiert ein instabiles Diphosphen (**8a**) oder ein Arsaphosphen (**8b**). Für das Diphosphen findet eine [2+2]- oder eine [2+4]-Cycloaddition der P-P-Doppelbindung mit dem Diensystem des Cp*-Substituenten statt, was zur Käfigverbindung **6** führt. Für das Arsaphosphen wird eine solche Cycloaddition nicht beobachtet. Vielmehr wechselt ein $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragment die Koordinationsform von η^1 am Arsenatom zu η^2 an der As=P-Bindung. Dies führt zu Verbindung **3**, die nur bei tiefen Temperaturen stabil ist. Oberhalb -20°C oder unter dem Einfluss von Licht lagert sich **3** zu **4** um. Die Bildung von **4** kann durch einen radikalischen Reaktionsschritt erklärt werden, bei dem die As-C-Bindung in **3** homolytisch gespalten und ein Arsaphosphenradikal gebildet wird. Infolgedessen rekombinieren

zwei Arsaphosphenradikale unter Bildung von **4**. Um diesen radikalischen Reaktionsschritt nachzuweisen, wurde eine Probe von **3** mittels EPR-Spektroskopie analysiert. Bei Raumtemperatur wurde kein EPR-Signal detektiert, unabhängig, ob die Probe mit UV-Licht bestrahlt wurde oder nicht. Nach Abkühlen einer Lösung von **3** auf 77 K und Bestrahlung mit UV-Licht, wurde ein EPR-Signal detektiert (Abbildung S16). Das Auftreten des Signals bestätigt den vorgeschlagenen radikalischen Reaktionsverlauf. Für die Reaktion von **3** mit einer zweiten Einheit des Carboimidophosphens bei tiefen Temperaturen ist es wahrscheinlich, dass wiederum eine *t*BuNC-Einheit eliminiert wird und eine Insertion eines „freien“ Phosphinidens (*t*BuP) in die As-C-Bindung von **3** erfolgt, was zu Verbindung **5** führt.

Um die thermodynamische Bevorzugung des vorgeschlagenen Reaktionsweges der Komplexe **1a/b** mit Carboimidophosphenen zu bestätigen, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Das Gibbs-Energie-Diagramm ist in Abbildung 4

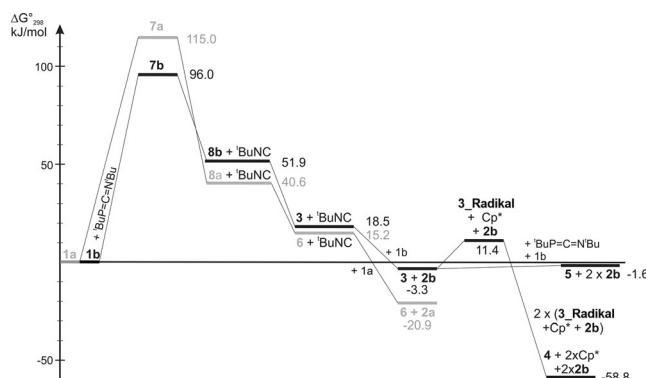


Abbildung 4. Gibbs-Energie-Diagramm für die Gasphasenreaktion von **1a/b** mit Di-tert-butylcarboimidophosphor bei 298.15 K.

gezeigt. Die thermodynamischen Parameter für die betrachteten Reaktionen und die optimierten Strukturen der Verbindungen sind in den Hintergrundinformationen enthalten. Beim ersten Reaktionsschritt, der Adduktbildung, konnten zwei Hochenergie-Spezies (**7a**: 115.0 kJ mol⁻¹; **7b**: 96.0 kJ mol⁻¹) erhalten werden, bei denen das Phosphoratom des Carboimidophosphens an das Pentelatom von **1a/b** gebunden ist. Die Optimierung der Isomeren, bei denen das Stickstoffatom des Carboimidophosphens an das Pentelatom gebunden ist, resultierte in isolierten Fragmenten. Entsprechend dieser Daten ist die P-Koordination bevorzugt. Die Umwandlung von **7a/b** in **8a/b** und eine *t*BuNC-Einheit ist mit -74.4 kJ mol⁻¹ (**7a**) bzw. -44.1 kJ mol⁻¹ (**7b**), begünstigt. Die Umwandlung von **8a/b** in **3** und **6** ist ebenfalls begünstigt (**3**: -33.4 kJ mol⁻¹; **6**: -25.4 kJ mol⁻¹), aber erst die Reaktion, bei der die freigesetzte *t*BuNC-Einheit mit einem zweiten Äquivalent von **1a/b** reagiert, bewirkt, dass die gesamte Reaktion exergonisch wird. Die Bildung eines Cp*-Radikals und eines $[\{W(CO)_5\}\{\eta^2\text{-As}=\text{P}(tBu)\}\{W(CO)_5\}]$ -Radikals durch die homolytische Spaltung der As-C-Bindung in **3** ist um 14.4 kJ mol⁻¹ bei 25 °C und um 30.6 kJ mol⁻¹ bei -30 °C endergonisch. Der große Gibbs-Energie-Wert der homolytischen Bindungsspaltung bei -30 °C ist der Grund, warum **4** nur bei

Raumtemperatur oder beim Bestrahen mit UV-Licht bei -30 °C entsteht. Die Reaktion von **3** mit einem zweiten Äquivalent Di-*tert*-butylcarboimidophosphor und **1b**, um **5** und **2b** zu bilden, ist bei 25 °C um 1.7 kJ mol⁻¹ endergonisch und bei -30 °C um -9.9 kJ mol⁻¹ exergonisch.

Wir konnten zeigen, dass die Pentelidenkomplexe **1a/b** mit dem Di-*tert*-butylcarboimidophosphor nicht über eine 1,3-Cycloaddition reagieren, um neue Heterocyclen zu bilden. Vielmehr reagiert der Phosphinidenkomplex durch Eliminierung einer *t*BuNC-Einheit und anschließende Cycloaddition zu der P-C-Käfigverbindung **6**. Die Reaktion des Arsinidenkomplexes ist weitaus vielfältiger. Bei tiefen Temperaturen führt sie zum Arsaphosphen **3**, das eine von wenigen Verbindungen ist, in der eine As=P-Einheit η^2 an ein Übergangsmetallfragment koordiniert. Erwärmen von -30 °C auf Raumtemperatur führt zu **4**, dem ersten 1,3-Butadien-Analogen, das aus verschiedenen schweren Elementen der Gruppe 15 besteht. Über die Veränderung der Stöchiometrie von einem 1:1-Verhältnis des Arsinids **1b** und des Di-*tert*-butylcarboimidophosphors zu einem Überschuss an Carboimidophosphor wird es möglich, bei tiefen Temperaturen die Verbindung **5** zu erhalten. Diese ist ein neues Beispiel eines Phosphinyl-substituierten Arsaphosphen-Komplexes und repräsentiert ein Produkt der Insertion einer Phosphiniden-Einheit (*t*BuP) in die As-C-Bindung von **3**. Weiterhin wird die thermodynamische Realisierbarkeit aller Reaktionen durch theoretische Rechnungen gestützt.

Danksagung

Die Arbeiten wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Stichwörter: 1,3-Butadien-Analoga · Arsen · Phosphiniden · Phosphor · Wolfram

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 431–435
Angew. Chem. **2016**, *128*, 442–446

- [1] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587–4589.
- [2] A. G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. Kallury, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 191–192.
- [3] R. West, M. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343–1344.
- [4] a) P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463–3503; b) R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877–3923.
- [5] M. Weidenbruch, S. Willms, W. Saak, G. Henkel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2503–2504; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2612–2613.
- [6] H. Schäfer, W. Saak, M. Weidenbruch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3703–3705; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3847–3849.
- [7] M. Ichinohe, K. Sanuki, S. Inoue, A. Sekiguchi, *Organometallics* **2004**, *23*, 3088–3090.
- [8] A. R. Fox, R. J. Wright, E. Rivard, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7729–7733; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7907–7911.
- [9] A. Lorbach, A. Nadl, S. Tüllmann, F. Dornhaus, F. Schödel, I. Sänger, G. Margraf, J. W. Bats, M. Bolte, M. C. Holthausen, M. Wagner, H. Lerner, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1005–1017.
- [10] C. M. Knapp, B. H. Westcott, M. A. C. Raybould, J. E. McGrady, J. M. Goicoechea, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 12183–12185.

- [11] a) V. A. Miluykov, O. G. Sinyashin, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Mendeleev Commun.* **2003**, *13*, 212–213; b) O. J. Scherer, G. Schwarz, G. Wolmershäuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 951–957; c) O. J. Scherer, T. Hilt, G. Wolmershäuser, *Organometallics* **1998**, *17*, 4110–4112; d) S. Heinl, G. Balázs, M. Scheer, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2014**, *189*, 924–932; e) C. Schwarzmaier, A. Y. Timoshkin, G. Balázs, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9077–9081; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9223–9227.
- [12] a) O. J. Scherer, G. Berg, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 635–639; b) T. Li, N. Arleth, M. T. Gamer, R. Köppe, T. Augenstein, F. Dielmann, M. Scheer, S. N. Konchenko, P. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 14231–14236.
- [13] M. Seidl, C. Kuntz, M. Bodensteiner, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2771–2775; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2810–2814.
- [14] a) N. H. T. Huy, L. Ricard, F. Mathey, *Heteroat. Chem.* **1998**, *9*, 597–600; b) E. Ionescu, P. G. Jones, R. Streubel, *Chem. Commun.* **2002**, 2204–2205; c) R. Streubel, M. Bode, U. Schieemann, C. Wismach, P. G. Jones, A. Monsees, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1215–1219; d) H. Helten, M. Beckmann, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2337–2341.
- [15] a) J. Grobe, D. L. Van, T. Großpietsch, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 978–984; b) J. Escudie, H. Ranaivonjatovo, L. Rigon, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3639–3696.
- [16] a) D. H. Champion, A. H. Cowley, *Polyhedron* **1985**, *4*, 1791–1792; b) A. H. Cowley, B. Pellerin, J. L. Atwood, S. G. Bott, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6734–6735; c) M. David, S. N. Paisner, D. S. Glueck, *Organometallics* **1995**, *14*, 17–19; d) M. David, D. S. Glueck, *Organometallics* **1995**, *14*, 4040–4042; e) M. David, D. K. Wicht, D. S. Glueck, *Organometallics* **1997**, *16*, 4768–4770; f) Y. Mao, Z. Wang, R. Ganguly, F. Mathey, *Organometallics* **2012**, *31*, 4786–4790; g) Z. Li, X. Chen, M. Bergeler, M. Reiher, C. Su, H. Grützmacher, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 6431–6438.
- [17] M. Seidl, M. Schiffer, M. Bodensteiner, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13783–13791.
- [18] Der Sandwich-Komplex $[(Cp''Fe)_2(\mu,n^{4+4}-P_nAs_{4-n})]$ mit einem gemischten P_nAs_{4-n} -Mitteldeck, das nichtstöchiometrische Mengen an As enthält, wobei P die Hauptkomponente in allen Positionen ist, wird hierbei nicht berücksichtigt, obwohl es auch ein 1,3-Butadien-Analogon aus gemischten schwereren Elementen der Gruppe 15 ist: C. Schwarzmaier, M. Bodensteiner, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 290–293; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 295–299.
- [19] Das simulierte ^{31}P -NMR-Spektrum ist in den Hintergrundinformationen enthalten.
- [20] Die teilweise Zersetzung dieser labilen Spezies während der säulenchromatographischen Aufarbeitung vermindert die Ausbeuten erheblich.
- [21] a) F. Edelmann, C. Spang, H. W. Roesky, P. E. Jones, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 517–520; b) E. Lindner, M. Heckmann, R. Fawzi, W. Hiller, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2171–2179; c) E. Lindner, P. Fisahn, R. Fawzi, M. Steinmann, *Z. Naturforsch. B* **1992**, *47*, 1798–1800; d) P. Jutzi, U. Meyer, S. Opiela, B. Neumann, H. Stamm, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *439*, 279–301; e) H. A. Spinney, N. A. Piro, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16233–16243.
- [22] A. H. Cowley, J. E. Kilduff, J. G. Lasch, S. K. Mehrota, N. C. Norman, M. Pakulski, B. R. Whittlesey, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2582–2593.
- [23] M. Baudler, Y. Aktalay, T. Heinlein, K. F. Tebbe, *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37*, 299–305.
- [24] M. Bode, J. Daniels, R. Streubel, *Organometallics* **2009**, *28*, 4636–4638.

Eingegangen am 7. August 2015,
veränderte Fassung am 23. September 2015
Online veröffentlicht am 9. November 2015