

Intakte  $P_4$ - und  $As_4$ -KomplexeDeutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201411451  
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201411451Fixierung und Freisetzung von intakten  $E_4$ -Tetraedern ( $E = P, As$ )<sup>\*\*</sup>

Fabian Spitzer, Marek Sierka, Mario Latronico, Piero Mastrorilli, Alexander V. Virovets und Manfred Scheer\*

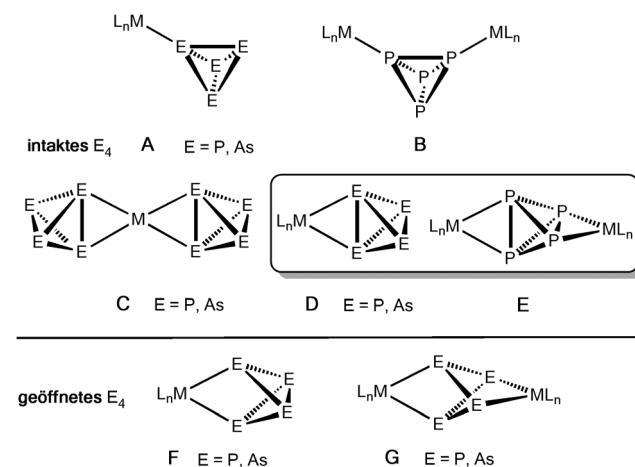
Professor Michael Veith zum 70. Geburtstag gewidmet

**Abstract:** Durch die Reaktion von  $[NacnacCuCH_3CN]$  mit weißem Phosphor ( $P_4$ ) und gelbem Arsen ( $As_4$ ) werden die Stabilisierung und der Einschluss von intakten  $E_4$ -Tetraedern realisiert, und es bilden sich die zweifach-substituierten Komplexe  $[(NacnacCu)_2(\mu,\eta^{2:2}-E_4)]$  (**1a**:  $E = P$ , **1b**:  $E = As$ ). Der monosubstituierte Komplex  $[NacnacCu(\eta^2-P_4)]$  (**2**) wurde in einer Austauschreaktion von **1a** mit  $P_4$  detektiert und nur durch Aufarbeitung bei tiefen Temperaturen isoliert. Alle Produkte wurden umfassend spektroskopisch und kristallographisch charakterisiert. Die Bindungsverhältnisse in den Produkten als intakte  $E_4$ -Einheiten ( $E = P, As$ ) wurden durch theoretische Studien bestätigt und experimentell durch die Pyridin-geförderte Freisetzung der verbrückenden  $E_4$ -Tetraeder in **1** bewiesen.

Seitdem Sacconi et al. 1979 den ersten Komplex  $[(np_3)_2Ni(\eta^1-P_4)]$  ( $np_3$  = Tris[2-(diphenylphosphanyl)ethyl]amin) mit einem intakten  $P_4$ -Tetraeder als Liganden entdeckten,<sup>[1]</sup> sind erhebliche Fortschritte bei der Synthese und Charakterisierung von Komplexen erzielt worden, die intakte (d.h. geschlossene)  $E_4$ -Tetraeder ( $E = P, As$ ) als Liganden enthalten. Solche Komplexe repräsentieren den ersten Schritt der  $E_4$ -Aktivierung durch Hauptgruppenelement-Verbindungen oder Übergangsmetallkomplexe.<sup>[2]</sup> Für den  $P_4$ -Tetraeder sind einfache<sup>[1,3]</sup> ( $\eta^1$ , Typ **A**) und verbrückende<sup>[3c,f,4]</sup> ( $\mu,\eta^{1:1}$ , Typ **B**)

End-on-Koordinationsformen in ionogenen und neutralen Komplexen bekannt. Allerdings wurden bisher Komplexe mit intakten, einfach-koordinierten<sup>[5]</sup>  $\eta^2$ - oder verbrückenden<sup>[5c]</sup>  $\mu,\eta^{2:2}$ - $P_4$ -Liganden in einer Side-on-Koordinationsform ausschließlich für kationische Münzmetallkomplexe (Typen **C**, **D**) oder als Teil eines Kontaktions-Koordinationspolymers (Typ **E**) erhalten.

Im Unterschied zu  $P_4$ -haltigen Komplexen, die eine breit untersuchte Chemie aufweisen, sind  $As_4$ -Derivate wegen ihrer starken Lichtempfindlichkeit und der Probleme bei der Handhabung von gelbem Arsen ( $As_4$ ) nur selten studiert worden. Unlängst berichteten wir über die Synthese kationischer Ru-, Ag- und Au-Komplexe, die intaktes  $As_4$  als Liganden in einer  $\eta^1$ - oder  $\eta^2$ -Bindungsform enthalten (Typen **A**, **C**, **D**).<sup>[6]</sup> Das Fehlen neutraler  $As_4$ -Komplexe vom Typ **E** führte zu der Frage, ob ein kationisches Metallfragment für die  $\eta^2$ -Koordination eines intakten  $As_4$ -Tetraeders benötigt wird.



Es sind nur wenige Beispiele für neutrale  $\eta^2$ - $P_4$ -Ligandkomplexe bekannt: Ginsberg et al. berichteten über  $[RhCl(\eta^2-P_4)(PPh_3)_2]$ ,<sup>[7]</sup> für das die Bindungsverhältnisse später korrigiert wurden, da es sich um einen Komplex handelt, der einen  $P_4^{2-}$ -Liganden mit einer offenen P-P-Kante (2.462(2) Å, Typ **F**) enthält.<sup>[5a]</sup> Etwas Ähnliches geschah mit den Co-Komplexen  $[Cp^*Co(L')(\eta^2-P_4)]$  und  $[(Cp^*Co(L'))_2(\mu,\eta^{2:2}-P_4)]$  ( $Cp^* = C_5Me_5$ ;  $L' = CO, iPrIm$  (1,3-Diisopropylimidazolin-2-yliden)) von Scherer<sup>[8]</sup> bzw. Radius<sup>[9]</sup> et al. Diese Verbindungen enthalten koordinierte  $P_4$ -Tetraeder mit ebenfalls kurzen P-P-Kanten (2.606(1) bzw. 2.560(2)/

[\*] M. Sc. F. Spitzer, Prof. Dr. M. Scheer  
Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg  
93040 Regensburg (Deutschland)  
E-Mail: manfred.scheer@ur.de  
Homepage: <http://www.uni-regensburg.de/chemie-pharmazie/anorganische-chemie-scheer/>

Prof. Dr. M. Sierka  
Otto-Schott-Institut für Materialforschung  
Friedrich-Schiller-Universität Jena (Deutschland)

Dr. A. V. Virovets  
Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS  
Novosibirsk (Russland)  
und

Novosibirsk State University (Russland)  
Prof. M. Latronico, Prof. Dr. P. Mastrorilli  
Dipartimento di Ingegneria Civile, Ambientale, del Territorio Edile  
e di Chimica (DICATECh) Bari (Italien)

[\*\*] Wir danken der DFG und dem FCI für finanzielle Unterstützung.  
M.Sc. Carina Koch und Prof. Dr. Ruth M. Gschwind sei für die  $^{75}As$ -NMR-spektroskopischen Messungen und Dr. W. Patterson für die Aufnahme der Raman-Spektren gedankt.

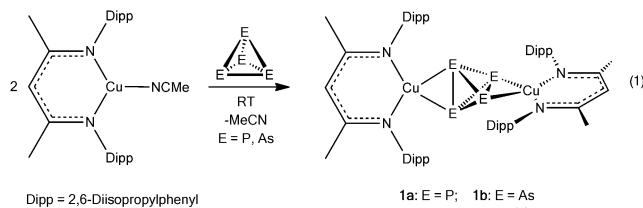
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201411451> zu finden.

2.597(2) Å und 2.6398(11) bzw. 2.6161(16)/2.6282(18)). Rechnungen zeigten jedoch, dass die Bindungen gespalten sind.<sup>[9b]</sup> Es sind auch einige neutrale Verbindungen bekannt, die eine E<sub>4</sub>-Einheit mit einer oder mehreren geöffneten E-E-Kanten enthalten (Typen **F** und **G**).<sup>[10]</sup> Allerdings wurde bisher kein intakter E<sub>4</sub>-Tetraeder in einer η<sup>2</sup>- oder η<sup>2+2</sup>-Koordinationsform für neutrale Moleküle beschrieben (Typen **D** und **E**). Zudem sollte das Freisetzen von E<sub>4</sub> möglich sein, wenn der Tetraeder intakt ist. Scherer und Akbayeva berichteten ebenfalls über [(Cp<sup>4*i*Pr</sup>)Cu(η<sup>2</sup>-P<sub>4</sub>)] (Cp<sup>4*i*Pr</sup> = C<sub>5</sub>(*i*Pr)<sub>4</sub>H),<sup>[11]</sup> was unlängst als doppelt organo-substituierte P<sub>4</sub>-Butterfly-Verbindung (Cp<sup>4*i*Pr</sup>)<sub>2</sub>P<sub>4</sub> richtiggestellt werden konnte.<sup>[12]</sup> Somit ist die Suche nach E<sub>4</sub>-haltigen Cu-Komplexen noch immer nicht abgeschlossen.

Zur Klärung dieser offenen Fragen suchten wir nach einer Kombination aus Liganden und Metallen, die als Ausgangsstoffe für die Synthese von neutralen E<sub>4</sub>-haltigen Komplexen der Typen **D** und **E** fungieren könnten. Wir wählten den sterisch anspruchsvollen β-Diketiminato(Nacnac)-Liganden  $[\{N(C_6H_3iPr_2-2,6)C(Me)\}_2CH]^-$ . Wenn dieser an ein Metallatom koordiniert, bilden die aromatischen Dipp-Gruppen (Dipp = 2,6-diisopropylphenyl) eine Tasche, deren Größe und Form geeignet ist, kleine Moleküle wie E<sub>4</sub> zu beherbergen. Weiterhin mutmaßen wir, dass elektronenreiche Metalle besser geeignet wären, um als neutrale Metallzentren intakte E<sub>4</sub>-Einheiten entsprechend den Typen **D** und **E** zu komplexieren. Deshalb wählten wir Kupfer(I) aus, um auch die fehlende P<sub>4</sub>-Koordinationsverbindung zu erhalten.

Hier berichten wir über die Synthese und Charakterisierung von  $[(LCu)_2(\mu,\eta^{2+2}-E_4)]$  ( $L = [\{N(C_6H_3iPr_2-2,6)C(Me)\}_2CH]^-$ ;  $E = P$  (**1a**), As (**1b**)), dem ersten neutralen Komplex, der intakte E<sub>4</sub>-Tetraeder als verbrückende Liganden in einer  $\mu,\eta^{2+2}$ -Koordinationsform enthält (Typ **E**), und die Freisetzung der E<sub>4</sub>-Tetraeder infolge einer Substitution durch eine stärkere Lewis-Base. Zudem berichten wir über die Bildung des einkernigen Komplexes  $[LCu(\eta^2-P_4)]$  (**2**; Typ **D**) durch Umsetzung von **1a** mit P<sub>4</sub>. Sein dynamisches Verhalten in Lösung wurde mithilfe temperaturabhängiger <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-EXSY-NMR-Spektroskopie untersucht.

**1a** wird durch die Reaktion von  $[LCu(NCMe)]^{[13]}$  mit P<sub>4</sub> im stöchiometrischen Verhältnis von 2:1 in CH<sub>3</sub>CN oder *n*-Hexan gebildet [Gl. (1)]. Dichtefunktionaltheorie(DFT)-

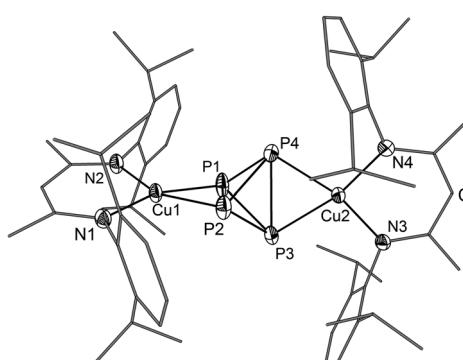


Rechnungen zeigen, dass diese Reaktion exergonisch ist, mit einer Differenz an Freier Enthalpie von 115 kJ mol<sup>-1</sup>. Trotz einer höheren Freien Reaktionsenthalpie von 126 kJ mol<sup>-1</sup> ist die Synthese der Arsen-analogen Verbindung **1b** weitaus schwieriger. Gelbes Arsen (As<sub>4</sub>) kann infolge seiner Empfindlichkeit gegen Licht, Luft und Feuchtigkeit nicht aufbe-

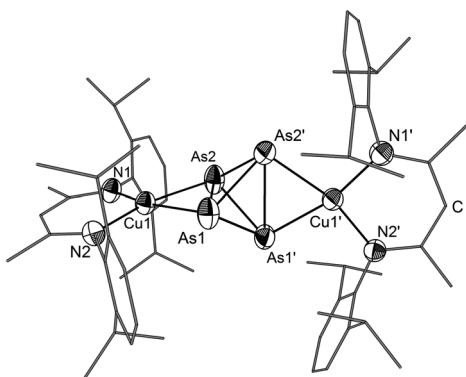
wahrt werden; es muss vielmehr frisch in Lösung hergestellt werden, weshalb stöchiometrische Reaktionen schwer auszuführen sind. Wird allerdings  $[LCu(NCMe)]$  zu einer frisch hergestellten As<sub>4</sub>-Lösung in Toluol gegeben (großer Überschuss an As<sub>4</sub>), bildet sich **1b** in guten Ausbeuten [Gl. (1)]. Das restliche gelbe Arsen wandelt sich schnell in unlösliches graues Arsen um und kann durch Filtration abgetrennt werden. **1a** und **1b** sind in Dichlormethan und auch in weniger polaren Lösungsmitteln wie *n*-Hexan oder Toluol löslich. Lösungen von **1a** und **1b** zersetzen sich langsam innerhalb einiger Tage, was durch einen Farbwechsel und das Ausfallen eines schwarzen Niederschlags angezeigt wird. Allerdings sind sie als Feststoffe unter Normalbedingungen stabil und können unter Argon für Monate aufbewahrt werden. Komplex **1a** sollte wegen seiner Lichtempfindlichkeit im Dunkeln gelagert werden. Überraschenderweise ist die Arsenverbindung **1b** weniger lichtempfindlich. Beide Verbindungen repräsentieren beispiellose neutrale molekulare Komplexe mit einem intakten η<sup>2+2</sup>-koordinierten E<sub>4</sub>-Tetraeder als verbrückendem Liganden (Typ **E**, siehe unten).

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **1a** und **1b** zeigen die erwarteten Signalgruppen für die β-Diketiminatoliganden L. Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **1a** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird ein Singulett bei  $\delta = -426.9$  ppm beobachtet. Im Unterschied dazu zeigt **1b** im <sup>75</sup>As{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum infolge der geringen Symmetrie des Moleküls kein Signal, wie für das große Quadrupolmoment des Kerns <sup>75</sup>As ( $I = 3/2$ ) erwartet. Die Raman-Spektren von **1a** und **1b** sind ähnlich. Signifikante Unterschiede können nur im Bereich zwischen  $\tilde{\nu} = 500$  und 150 cm<sup>-1</sup> beobachtet werden. Freier weißer Phosphor und gelbes Arsen zeigen Raman-Banden bei ähnlichen Werten.<sup>[14]</sup>

Die Molekülstrukturen von **1a** und **1b** zeigen die Side-on-Koordination der E<sub>4</sub>-Tetraeder durch zwei gegenüberliegende LCu-Fragmente (Abbildungen 1 und 2).<sup>[24]</sup> Die Koordinationsgeometrie an den Cu-Atomen ist fast quadratisch-planar. Die maximale Abweichung von der Coplanarität beträgt weniger als 0.5° und 0.1° in **1a** bzw. **1b**. Die Cu-P-Abstände in **1a** variieren von 2.2592(6) Å bis 2.2707(6) Å. Sie sind etwas kleiner als die Cu-P-Abstände, die in  $[Cu(\eta^2-P_4)_2]$ -[pftb] (pftb =  $[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]$ )<sup>[5b]</sup> (2.336(2)–2.345(2) Å) gefunden wurden. Der letztgenannte Komplex zeigt auch eine planare Anordnung um das Cu-Atom. Die Abstände zwischen den koordinierenden P-Atomen P1-P2 und P3-P4 in **1a**



**Abbildung 1.** Molekülstruktur von **1a** im Kristall (H-Atome wurden weggelassen; thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit).



**Abbildung 2.** Molekülstruktur von **1b**· $2\text{C}_6\text{H}_{14}$  im Kristall (H-Atome und Lösungsmittelmoleküle (*n*-Hexan) wurden weggelassen; thermische Elipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit).

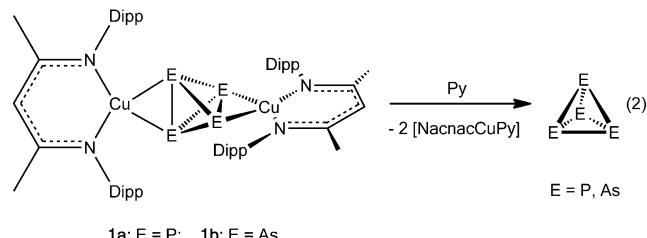
(2.4285(8) bzw. 2.4122(8) Å) sind gegenüber den P-P-Bindungslängen im weißen Phosphor vergrößert (bestimmt durch Elektronenbeugung:<sup>[15]</sup> 2.1994(3) Å, Raman-Spektroskopie:<sup>[16]</sup> 2.2228(5) Å, DFT-Rechnungen:<sup>[15]</sup> 2.1994(3) Å).

**1b** weist ähnliche Merkmale auf. Der As1-As2-Abstand (2.6491(8) Å) ist gegenüber den As-As-Bindungslängen im gelben Arsen vergrößert (bestimmt durch Elektronenbeugung: 2.435(4)<sup>[17]</sup> und 2.44(3) Å<sup>[18]</sup>, durch DFT-Rechnungen:<sup>[19]</sup> 2.437 Å). Die Abstände zwischen den nichtkoordinierenden As-As-Kanten (2.4353(11)–2.4443(9) Å) liegen im Bereich von As-As-Einfachbindungen. Da bisher kein Arsenhaltiger Kupferkomplex bekannt ist, ist der nächste bekannte Verwandte von **1b** [Ag( $\eta^2$ -As<sub>4</sub>)<sub>2</sub>][pftb],<sup>[6b]</sup> das koordinierende As-As-Bindungen von 2.585(2) bzw. 2.569(2) Å aufweist.

In diesem Zusammenhang ergibt sich die Frage, ob die koordinierenden E-E-Kanten als verlängerte, aber noch intakte E-E-Bindungen anzusehen sind (Verhältnis der E-E-Abstände: **1a**/P<sub>4,frei</sub> = 1.1005; **1b**/As<sub>4,frei</sub> = 1.0879) oder ob sie geöffnet sind. Um tiefere Einblicke in die Bindungsverhältnisse von **1a** und **1b** zu erlangen, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Die Berechnung der bindungskritischen Punkte (BCPs), ringkritischen Punkte (RCPs) und käfigkritischen Punkte (CCPs) in **1a** und **1b** im Vergleich mit denen der freien E<sub>4</sub>-Tetraeder bestätigt, dass die E<sub>4</sub>-Einheiten (E = P, As) in diesen Verbindungen als intakt angesehen werden können und dass die Elektronendichte in der koordinierenden E-E-Bindung nach der Koordination an Cu nur wenig verringert wird.<sup>[14]</sup>

Zur experimentellen Überprüfung der theoretischen Voraussage wurden die verbrückenden  $\mu,\eta^{2,2}$ -E<sub>4</sub>-Tetraeder in **1a** und **1b** durch eine stärkere Lewis-Base wie Pyridin (Py) verdrängt, und die Umsetzung wurde mithilfe von <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}- und <sup>75</sup>As{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie verfolgt [Gl. (2)]. **1a** zeigt ein scharfes Singulett bei  $\delta$  = −426.9 ppm im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Nach dem Lösen von **1a** in Pyridin wurde ausschließlich ein Singulett bei  $\delta$  = −518 ppm beobachtet, was freiem weißem Phosphor entspricht.<sup>[20]</sup> Im Unterschied dazu

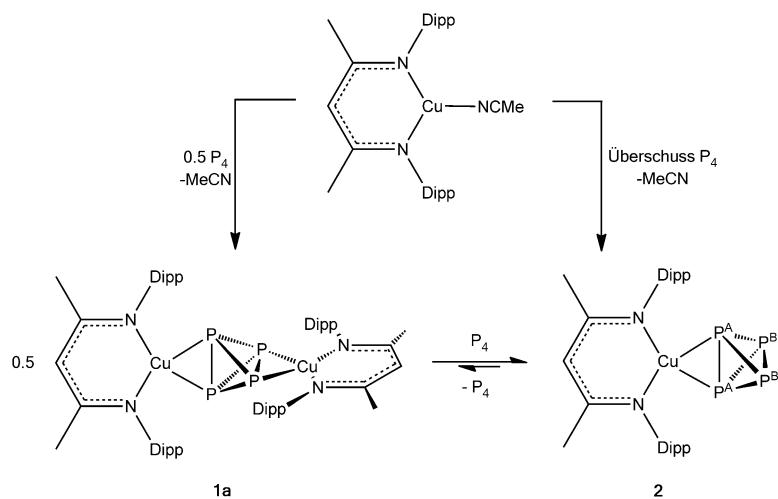
zeigt Komplex **1b** im <sup>75</sup>As{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum infolge der geringen Molekülsymmetrie und des Quadrupolmoments des <sup>75</sup>As-Kerns kein Signal. Allerdings wird nach Zugabe eines Überschusses von Pyridin zu einer Lösung von **1b** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ein breites Singulett bei  $\delta$  = −912 ppm ( $\omega_{1/2}$  = 5100 Hz) im <sup>75</sup>As{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum detektiert, was für freies gelbes Arsen charakteristisch ist.<sup>[14,21]</sup>



**1a:** E = P; **1b:** E = As

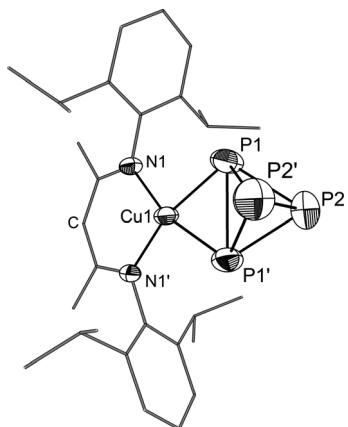
Weiterhin stellte sich die Frage nach der Existenz eines einkernigen Kupferkomplexes vom Typ [LCu( $\eta^2$ -E<sub>4</sub>)] (E = P, As). Erste Hinweise auf das P-Derivat wurden bei der <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischen Verfolgung der 1:1-stöchiometrischen Reaktion von [LCu(NCMe)] mit P<sub>4</sub> erhalten. Hierbei wurde außer Spuren von P<sub>4</sub> und dem zweikernigen Komplex **1a** auch der erwartete Komplex [LCu( $\eta^2$ -P<sub>4</sub>)] (**2**) als breites Signal bei  $\delta$  = −475 ppm detektiert. Allerdings schlugen vorerst alle Versuche fehl, **2** zu isolieren (Schema 1). Stattdessen konnte **1a** in weitaus höheren Ausbeuten isoliert werden, als ursprünglich im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum angezeigt. Die berechnete Freie Enthalpie für die Reaktion von **1a** zu **2** zeigt an, dass letztere etwas endergonisch ist. Deshalb erfordert die Verschiebung des Gleichgewichtes nach **2** einen erheblichen Überschuss an P<sub>4</sub>.

In der Tat wurde **2** durch Zugabe einer Lösung von [LCu(NCMe)] zu einem Überschuss an P<sub>4</sub> (3.5 Äquivalente) in *n*-Pantan quantitativ bei Raumtemperatur gebildet. Die Reaktionsmischung wurde auf 77 K abgekühlt, um den Überschuss an P<sub>4</sub> auszukristallisieren. Die Filtration und das



**Schema 1.** Gleichgewicht zwischen [LCu(NCMe)], P<sub>4</sub>, **1a** und **2** in Lösung; die Benennung der P-Atome von **2** entspricht den <sup>31</sup>P-NMR-Daten (siehe unten).

Entfernen von *n*-Pantan wurden bei tiefen Temperaturen von ca. 195 K durchgeführt. Hellgelbe Kristalle von  $[\text{LCu}(\eta^2\text{-P}_4)]$  (**2**), die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, wurden bei dieser Temperatur aus einer konzentrierten *n*-Pantanlösung erhalten. Die Molekülstruktur von **2** zeigt einen  $\text{P}_4$ -Tetraeder, der an ein LCu-Fragment koordiniert (Abbildung 3).<sup>[24]</sup> Un-



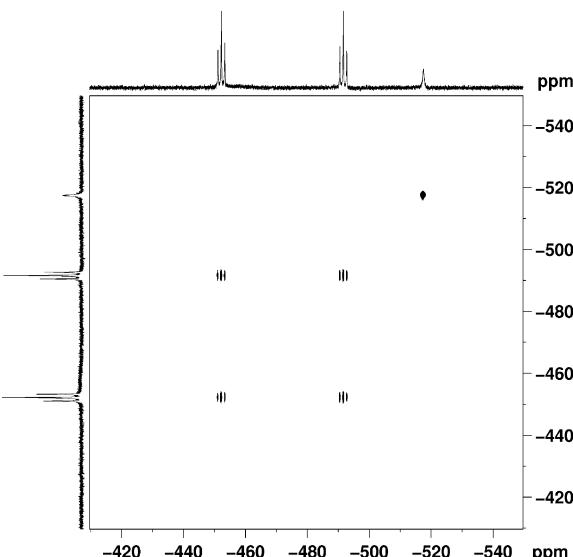
**Abbildung 3.** Molekülstruktur von **2** im Kristall (H-Atome wurden weggelassen; thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit).

geachtet der leicht exergonischen Reaktion schlugen alle Versuche fehl, das entsprechende Arsenanalogon von **2** über eine ähnliche Prozedur zu isolieren. Anstelle des einkernigen Komplexes wurde **1b** kristallisiert, begleitet von einem schwarzen Niederschlag aus grauem Arsen. Die zweikernige Verbindung **1b** scheint somit selbst bei der Arbeitstemperatur von nur 195 K stabiler als die einkernige zu sein.

Komplex **2** weist eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie am Cu-Atom auf ( $\Sigma_{\text{Winkel}} = 360.0(5)^\circ$ ). Die Cu-P-Abstände sind mit 2.280(3) Å etwas größer als die Längen der Cu-P-Bindungen in **1a** (2.2592(6)–2.2707(6) Å). Der Abstand zwischen den koordinierenden P-Atomen P1 und P1' in **2** (2.386(4) Å) ist gegenüber den P-P-Bindungslängen in  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-P}_4)_2][\text{pftb}]^{[5b]}$  (Durchschnitt von P-P<sub>koordiniert</sub>: 2.342(2) Å) und für freies  $\text{P}_4$  (2.1994(3)–2.2228(5) Å)<sup>[15,16]</sup> vergrößert, aber kleiner als die Längen der koordinierten P-P-Bindungen in **1a** (2.4122(8) und 2.4285(8) Å). Die Abstände P1-P2, P1-P2', P1'-P2 und P1'-P2' in **2** liegen zwischen 2.180(4) und 2.192(4) Å und sind somit größer als in  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-P}_4)_2][\text{pftb}]^{[5b]}$  (Durchschnitt von P-P<sub>nichtkoordiniert</sub>: 2.173(3) Å), aber kleiner als vergleichbare Bindungslängen in **1a** (2.2010(9)–2.2114(8) Å). Der P2-P2'-Abstand in **2** (2.141(6) Å) ist kleiner als der vergleichbare Abstand in  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-P}_4)_2][\text{pftb}]^{[5b]}$  (2.197(3) Å).

Die Bindungsverhältnisse von **2** wurden mit DFT-Rechnungen untersucht. Die  $\text{P}_4$ -Einheit in **2** zeigt ein Muster an kritischen Punkten, das dem von **1a** stark ähnelt und deshalb als intakt betrachtet werden kann. Die Kristalle von **2** können bei 195 K aufbewahrt werden. Bei höheren Temperaturen beginnt eine langsame Zersetzung, die mit einer Farbänderung nach Schwarz einhergeht. Überdies kann **2** in Lösung durch Zugabe eines Überschusses an  $\text{P}_4$  zu **1a** oder  $[\text{LCu}(\text{NCMe})]$  leicht hergestellt werden. Die auf diese Weise er-

haltenen Lösungen von **2** sind auch bei Raumtemperatur stabil und können über Monate ohne Zersetzung unter Ausschluss von Licht aufbewahrt werden. Es wurden spektroskopische Untersuchungen von *in situ* hergestelltem **2** durchgeführt. Das Raman-Spektrum von **2** in Lösung zeigt eine zusätzliche Schwingungsbande gegenüber denen von **1a**.<sup>[14]</sup> Zudem wurde eine frisch hergestellte Lösung von **2** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  detailliert durch  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie bei verschiedenen Temperaturen untersucht.<sup>[14]</sup> Bei 300 K wird ein breites Singulett bei  $\delta = -475$  ( $\Delta\nu_{1/2} = 412$  Hz) für **2** detektiert. Das Abkühlen dieser Lösung auf 273 K führt zur Verbreiterung (Koaleszenz) des Signals. Bei 263 K erfolgt eine Aufspaltung in zwei breite Signale, die sich bei tieferen Temperaturen fortschreitend in zwei gegenseitig koppelnde Triplets umwandeln. Bei 193 K zeigen die Triplets, die bei  $\delta = -450.5$  ( $\text{P}^A$ ) und  $-490.7$  ( $\text{P}^B$ ) zentriert sind, eine Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{PP}} = 178$  Hz. Dieses Verhalten ist bezeichnend für einen dynamischen Prozess, der das koordinierende  $\text{P}_4$ -Molekül einschließt. Es sollte erwähnt werden, dass  $\eta^1$ -gebundene  $\text{P}_4$ -Komplexe des Typs **A** sich dynamisch verhalten. Für solche Ru-, Os-<sup>[22]</sup> oder Mn-Komplexe<sup>[3a]</sup> ist der hauptsächliche dynamische Prozess (außer der Rotation um die Metall-P-Achse) die Tumbling-Bewegung des  $\text{P}_4$ -Käfigs, während er chemisch am Zentralatom koordiniert bleibt. Für  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{dppe})(\eta^1\text{-P}_4)]^+$  ist der hauptsächliche dynamische Prozess die Dissoziation des Komplexes unter kurzzeitiger Freisetzung von  $\text{P}_4$ . Um den für das experimentelle  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Verhalten von **2** verantwortlichen dynamischen Prozess aufzuklären, wurden  $^{31}\text{P}$ -EXSY-Spektren von **2** (hergestellt aus **1a** und einem Überschuss an  $\text{P}_4$ ) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Das  $^{31}\text{P}$ -EXSY-Spektrum von **2** bei 213 K (Abbildung 4) zeigt Kreuzpeaks zwischen den Triplets, die den Atomen  $\text{P}^A$  und  $\text{P}^B$  (siehe Schema 1) zugeordnet werden können. Dies zeigt an, dass bei tiefen Temperaturen der hauptsächliche dynamische Prozess das Tumbling des koordinierten  $\text{P}_4$ -Tetraeders ist.



**Abbildung 4.**  $^{31}\text{P}$ -EXSY-Spektrum von **2** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 213 K ( $\tau_m = 0.200$  s).

Wird die Temperatur jedoch erhöht, setzt ein dissoziativer Prozess ein. Tatsächlich wird bei 243 K außer dem eindeutigen  $P^A/P^B$ -Austausch auch ein schwacher Kreuzpeak zwischen  $P^{A/B}$  und freiem  $P_4$  sichtbar, und bei 300 K wird der Austausch zwischen  $P^{A/B}$  (nunmehr als ein einzelnes breites Signal auftretend), **1a** und freiem  $P_4$  vorherrschend. Interessanterweise führt die Dissoziation von  $P_4$  aus **2** zu einem Gleichgewicht zwischen **1a**, **2** und freiem  $P_4$ , was durch die Kreuzpeaks zwischen **1a**, **2** und freiem  $P_4$  ( $\delta = -522$  ppm) im  $^{31}\text{P}$ -EXSY-Spektrum von **2** bei 300 K angezeigt wird (Abbildung 5).

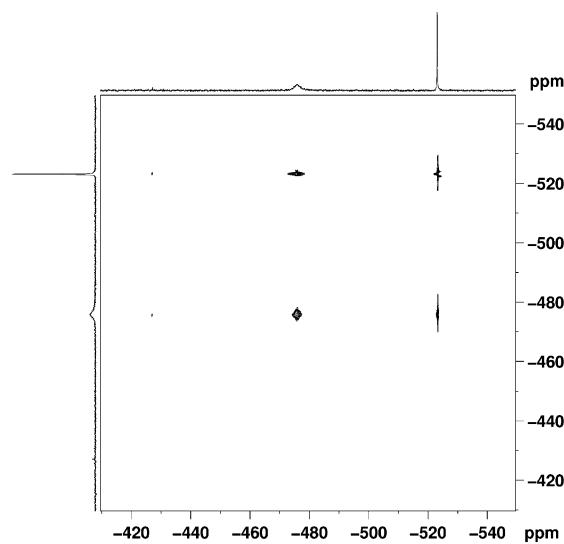


Abbildung 5.  $^{31}\text{P}$ -EXSY-Spektrum von **2** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 300 K ( $\tau_m = 0.200$  s).

Unter der Voraussetzung, dass ein reines Tumbling ( $\eta^1 \rightarrow \eta^2 \rightarrow \eta^1$ -Abwärtsbewegung entlang einer  $P_4$ -Kante)<sup>[22]</sup> nur bei tiefen Temperaturen verläuft, haben wir eine Linienformanalyse der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren im Bereich zwischen 213 und 253 K durchgeführt, die zu folgenden Aktivierungsparametern führte:  $\Delta H^\# = 44.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta S^\# = -41 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $\Delta G^\# = 56.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Der Wert der freien Aktivierungsenthalpie ist vergleichbar mit denen, die für den neutralen Mn-Komplex  $[\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-P}_4)]^{[3a]}$  ( $\text{Cp}^{\text{BIG}} = \text{C}_5(4\text{-}n\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_4)_5$ ) und für die kationischen Komplexe  $[\text{Ru}(\text{H})\text{(dppm)}_2(\eta^1\text{-P}_4)]^+$  (dppm = 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan) und  $[\text{Ru}(\text{H})\text{(dppe)}_2(\eta^1\text{-P}_4)]^{[23]}$  (dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan) erhalten wurden.

Zusammenfassend haben wir hier über die Synthese von  $[(\text{LCu})_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_4)]$  (**1a**) berichtet, dem ersten neutralen molekularen Komplex, der einen intakten  $P_4$ -Tetraeder als verbrückenden side-on koordinierten Liganden enthält. Zusätzlich wurde das Arsenanalagon  $[(\text{LCu})_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-As}_4)]$  (**1b**) als beispiellose Verbindung mit einem intakten  $As_4$ -Tetraeder als Ligand hergestellt, der durch zwei neutrale Komplexfragmente fixiert ist. Zudem konnte  $[\text{LCu}(\eta^2\text{-P}_4)]$  (**2**) isoliert werden, der erste neutrale molekulare Komplex, der einen intakten  $P_4$ -Tetraeder in einer Side-on-Koordinationsform enthält. Das vorherrschende dynamische Verhalten von **2** in Lösung wurde mithilfe temperaturabhängiger  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -EXSY-NMR-Spektroskopie bestimmt. Bei tiefen Temperaturen (bis 213 K) verläuft ein Tumbling-Prozess des  $P_4$ -Liganden. Bei Temperaturerhöhung tritt eine Dissoziation des  $P_4$ -Liganden vom CuL-Fragment auf. Das Vorhandensein intakter  $E_4$ -Liganden ( $E = \text{P}, \text{As}$ ) in **1a**, **1b** und **2** wurde durch DFT-Rechnungen sowie experimentell durch Freisetzen von  $E_4$ -Molekülen ( $E = \text{P}, \text{As}$ ) infolge der Substitution mit Pyridin bestätigt.

**Stichwörter:** Arsen · Dichtefunktionalrechnungen · Hauptgruppenelemente · NMR-Spektroskopie · Phosphor

**Zitierweise:** Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 4392–4396  
Angew. Chem. 2015, 127, 4467–4472

- [1] P. Dapporto, S. Midollini, L. Sacconi, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1979, 18, 469–469; Angew. Chem. 1979, 91, 510–510.
- [2] a) B. M. Cossairt, N. A. Piro, C. C. Cummins, Chem. Rev. 2010, 110, 4164–4177; b) M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Peruzzini, Chem. Rev. 2010, 110, 4178–4235; c) M. Scheer, G. Baláz, A. Seitz, Chem. Rev. 2010, 110, 4236–4256; 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.
- [3] a) S. Heinl, E. V. Peresypkina, A. Y. Timoshkin, P. Mastrorilli, V. Gallo, M. Scheer, Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 10887–10891; Angew. Chem. 2013, 125, 11087–11091; b) T. Gröer, G. Baum, M. Scheer, Organometallics 1998, 17, 5916–5919; c) M. Peruzzini, L. Marvelli, A. Romerosa, R. Rossi, F. Vizza, F. Zanobini, Eur. J. Inorg. Chem. 1999, 931–933; d) I. de los Rios, J.-R. Hamon, P. Hamon, C. Lapinte, L. Toupet, A. Romerosa, M. Peruzzini, Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3910–3912; Angew. Chem. 2001, 113, 4028–4030; e) M. Di Vaira, P. Frediani, S. S. Costantini, M. Peruzzini, P. Stoppioni, Dalton Trans. 2005, 2234–2236; f) M. Caporali, M. Di Vaira, M. Peruzzini, S. S. Costantini, P. Stoppioni, F. Zanobini, Eur. J. Inorg. Chem. 2010, 152–158.
- [4] P. Barbaro, M. Di Vaira, M. Peruzzini, S. S. Costantini, P. Stoppioni, Chem. Eur. J. 2007, 13, 6682–6690.
- [5] a) I. Krossing, L. van Wüllen, Chem. Eur. J. 2002, 8, 700–711; b) G. Santiso-Quinones, A. Reisinger, J. Slattery, I. Krossing, Chem. Commun. 2007, 5046–5048; c) L. C. Forfar, T. J. Clark, M. Green, S. M. Mansell, C. A. Russell, R. A. Sanguramath, J. M. Slattery, Chem. Commun. 2012, 48, 1970–1972.
- [6] a) C. Schwarzmaier, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 7600–7603; Angew. Chem. 2013, 125, 7751–7755; b) C. Schwarzmaier, M. Sierka, M. Scheer, Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 858–861; Angew. Chem. 2013, 125, 891–894.
- [7] a) A. P. Ginsberg, W. E. Lindsell, J. Am. Chem. Soc. 1971, 93, 2082–2084; b) A. P. Ginsberg, W. E. Lindsell, K. J. McCullough, C. R. Sprinkle, A. J. Welch, J. Am. Chem. Soc. 1986, 108, 403–416.
- [8] a) O. J. Scherer, K. Pfeiffer, G. Wolmershäuser, Chem. Ber. 1992, 125, 2367–2372; b) O. J. Scherer, M. Swarowsky, G. Wolmershäuser, Organometallics 1989, 8, 841–842.
- [9] a) S. Dürr, D. Ertler, U. Radius, Inorg. Chem. 2012, 51, 3904–3909; b) B. Zarzycki, F. M. Bickelhaupt, U. Radius, Dalton Trans. 2013, 42, 7468–7481.
- [10] a) G. Prabusankar, A. Doddi, C. Gemel, M. Winter, R. A. Fischer, Inorg. Chem. 2010, 49, 7976–7980; b) Y. Xiong, S. Yao, M. Brym, M. Driess, Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 4511–4513; Angew. Chem. 2007, 119, 4595–4597; c) Y. Peng, H. Fan, H. Zhu, H. W. Roesky, J. Magull, C. E. Hughes, Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 3443–3445; Angew. Chem. 2004, 116, 3525–3527; d) J. W. Dube, C. M. E. Graham, C. L. B. Macdonald, Z. D.

- Brown, P. P. Power, P. J. Ragogna, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 6739–6744.
- [11] D. N. Akbayeva, O. J. Scherer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1429–1430.
- [12] S. Heinl, S. Reisinger, C. Schwarzmaier, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7639–7642; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7769–7773.
- [13] D. J. E. Spencer, N. W. Aboeella, A. M. Reynolds, P. L. Holland, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2108–2109.
- [14] Siehe Hintergrundinformationen.
- [15] B. M. Cossairt, C. C. Cummins, A. R. Head, D. L. Lichtenberger, R. J. F. Berger, S. A. Hayes, N. W. Mitzel, G. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8459–8465.
- [16] N. J. Brasington, H. G. M. Edwards, D. A. Long, *J. Raman Spectrosc.* **1981**, *11*, 346–348.
- [17] Y. Morino, T. Ukaji, T. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, *39*, 64–71.
- [18] L. R. Maxwell, S. B. Hendricks, V. M. Mosley, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 699–709.
- [19] H. A. Spinney, N. A. Piro, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16233–16243.
- [20] Kontrollexperiment: in Pyridin gelöstes  $P_4$ , siehe Hintergrundinformationen.
- [21] C. Schwarzmaier, A. Schindler, C. Heindl, S. Scheuermayer, E. V. Peresypkina, A. V. Virovets, M. Neumeier, R. Gschwind, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10896–10899; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11097–11100.
- [22] V. Mirabello, M. Caporali, V. Gallo, L. Gonsalvi, D. Gudat, W. Frey, A. Ienco, M. Latronico, P. Mastrorilli, M. Peruzzini, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 11238–11250.
- [23] V. Mirabello, M. Caporali, V. Gallo, L. Gonsalvi, A. Ienco, M. Latronico, P. Mastrorilli, M. Peruzzini, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9668–9671.
- [24] CCDC 1035004 (**1a**), 1035006 (**1b**· $2C_6H_{14}$ ) und 1035007 (**2**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.

Eingegangen am 26. November 2014  
Online veröffentlicht am 10. Februar 2015