

Fixierung und Freisetzung von intakten E_4 -Tetraedern ($E = P, As$)*

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

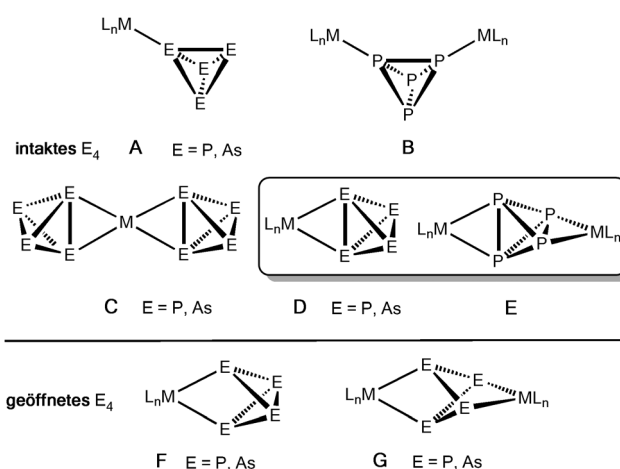
Professor Michael Veith zum 70. Geburtstag gewidmet

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 $[(np_3)Ni(\eta^1-P_4)]$ ($np_3 = \text{Tris}[2-(\text{diphenylphosphanyl})\text{ethyl}]\text{amin}$) mit einem intakten P_4 -Tetraeder als Liganden entdeckten,^[1] 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.^[2] Für den P_4 -Tetraeder sind einfache (η^1 , Typ **A**) und verbrückende^[3c,f,4] ($\mu, \eta^{1,1}$, Typ **B**)

End-on-Koordinationsformen in ionogenen und neutralen Komplexen bekannt. Allerdings wurden bisher Komplexe mit intakten, einfach-koordinierten^[5] η^2 - oder verbrückenden^[5c] $\mu, \eta^{2,2}$ - P_4 -Liganden in einer Side-on-Koordinationsform ausschließlich für kationische Münzmetallkomplexe (Typen **C**, **D**) oder als Teil eines Kontaktionen-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 η^1 - oder η^2 -Bindungsform enthalten (Typen **A**, **C**, **D**).^[6] Das Fehlen neutraler As_4 -Komplexe vom Typ **E** führte zu der Frage, ob ein kationisches Metallfragment für die η^2 -Koordination eines intakten As_4 -Tetraeders benötigt wird.



Es sind nur wenige Beispiele für neutrale η^2 - P_4 -Ligandkomplexe bekannt: Ginsberg et al. berichteten über $[RhCl(\eta^2-P_4)(PPh_3)_2]$,^[7] 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.^[5a] 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^[8] bzw. Radius^[9] 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.^[9b] Es sind auch einige neutrale Verbindungen bekannt, die eine E₄-Einheit mit einer oder mehreren geöffneten E-E-Kanten enthalten (Typen **F** und **G**).^[10] Allerdings wurde bisher kein intakter E₄-Tetraeder in einer η²- oder η^{2,2}-Koordinationsform für neutrale Moleküle beschrieben (Typen **D** und **E**). Zudem sollte das Freisetzen von E₄ möglich sein, wenn der Tetraeder intakt ist. Scherer und Akbayeva berichteten ebenfalls über [(Cp^{4Pr})Cu(η²-P₄)] (Cp^{4Pr} = C₅iPr₄H),^[11] was unlängst als doppelt organo-substituierte P₄-Butterfly-Verbindung (Cp^{4Pr})₂P₄ richtiggestellt werden konnte.^[12] Somit ist die Suche nach E₄-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 E₄-haltigen Komplexen der Typen **D** und **E** fungieren könnten. Wir wählten den sterisch anspruchsvollen β-Diketiminato(Nacnac)-Liganden [(N(C₆H₃iPr₂-2,6)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 E₄ zu beherbergen. Weiterhin mutmaßten wir, dass elektronenreiche Metalle besser geeignet wären, um als neutrale Metallzentren intakte E₄-Einheiten entsprechend den Typen **D** und **E** zu komplexieren. Deshalb wählten wir Kupfer(I) aus, um auch die fehlende P₄-Koordinationsverbindung zu erhalten.

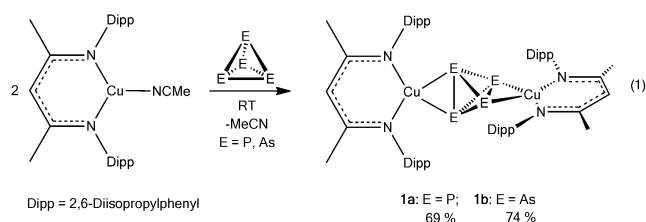
Hier berichten wir über die Synthese und Charakterisierung von [(LCu)₂(μ,η^{2,2}-E₄)] (L = [(N(C₆H₃iPr₂-2,6)C(Me))₂CH][−]; E = P (**1a**), As (**1b**)), dem ersten neutralen Komplex, der intakte E₄-Tetraeder als verbrückende Liganden in einer μ,η^{2,2}-Koordinationsform enthält (Typ **E**), und die Freisetzung der E₄-Tetraeder infolge einer Substitution durch eine stärkere Lewis-Base. Zudem berichten wir über die Bildung des einkernigen Komplexes [LCu(η²-P₄)] (**2**; Typ **D**) durch Umsetzung von **1a** mit P₄. Sein dynamisches Verhalten in Lösung wurde mithilfe temperaturabhängiger ³¹P{¹H}- und ³¹P{¹H}-EXSY-NMR-Spektroskopie untersucht.

1a wird durch die Reaktion von [LCu(NCMe)]^[13] mit P₄ im stöchiometrischen Verhältnis von 2:1 in CH₃CN oder *n*-Hexan gebildet [Gl. (1)]. Dichtefunktionaltheorie(DFT)-

wahrt werden; es muss vielmehr frisch in Lösung hergestellt werden, weshalb stöchiometrische Reaktionen schwer auszuführen sind. Wird allerdings [LCu(NCMe)] zu einer frisch hergestellten As₄-Lösung in Toluol gegeben (großer Überschuss an As₄), 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^{2,2}-koordinierten E₄-Tetraeder als verbrückendem Liganden (Typ **E**, siehe unten).

Die ¹H-NMR-Spektren von **1a** und **1b** zeigen die erwarteten Signalgruppen für die β-Diketiminatoliganden L. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **1a** in CD₂Cl₂ wird ein Singulett bei δ = −426.9 ppm beobachtet. Im Unterschied dazu zeigt **1b** im ⁷⁵As{¹H}-NMR-Spektrum infolge der geringen Symmetrie des Moleküls kein Signal, wie für das große Quadrupolmoment des Kerns ⁷⁵As (*I* = 3/2) erwartet. Die Raman-Spektren von **1a** und **1b** sind ähnlich. Signifikante Unterschiede können nur im Bereich zwischen ν̄ = 500 und 150 cm^{−1} beobachtet werden. Freier weißer Phosphor und gelbes Arsen zeigen Raman-Banden bei ähnlichen Werten.^[14]

Die Molekülstrukturen von **1a** und **1b** zeigen die Side-on-Koordination der E₄-Tetraeder durch zwei gegenüberliegende LCu-Fragmente (Abbildungen 1 und 2).^[24] Die Koordinationsgeometrie an den Cu-Atomen ist fast quadratisch-planar. Die maximale Abweichung von der Koplanarität 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(η²-P₄)₂][pftb] (pftb = [Al{OC(CF₃)₃]₄)^[5b] (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**



Rechnungen zeigen, dass diese Reaktion exergonisch ist, mit einer Differenz an Freier Enthalpie von 115 kJ mol^{−1}. Trotz einer höheren Freien Reaktionsenthalpie von 126 kJ mol^{−1} ist die Synthese der Arsen-analogen Verbindung **1b** weitaus schwieriger. Gelbes Arsen (As₄) kann infolge seiner Empfindlichkeit gegen Licht, Luft und Feuchtigkeit nicht aufbe-

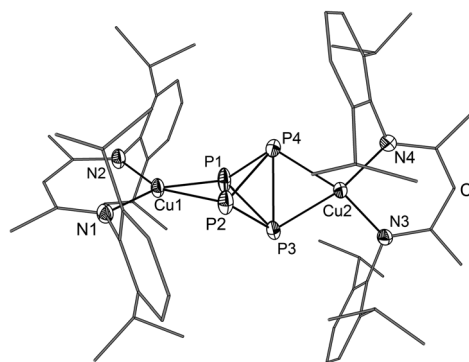


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1a** im Kristall (H-Atome wurden weggelassen; thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit).

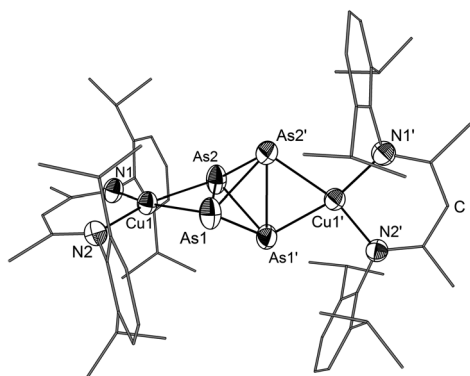


Abbildung 2. Molekülstruktur von **1b**·2C₆H₁₄ im Kristall (H-Atome und Lösungsmittelmoleküle (*n*-Hexan) wurden weggelassen; thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit).

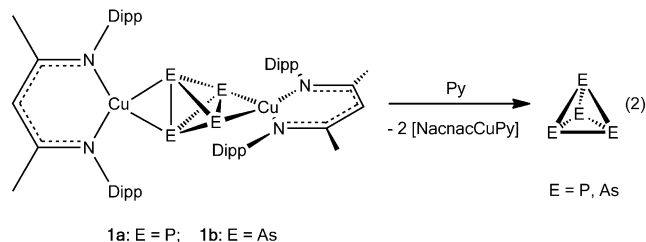
(2.4285(8) bzw. 2.4122(8) Å) sind gegenüber den P-P-Bindungslängen im weißen Phosphor vergrößert (bestimmt durch Elektronenbeugung:^[15] 2.1994(3) Å, Raman-Spektroskopie:^[16] 2.2228(5) Å, DFT-Rechnungen:^[15] 2.1994(3) Å).

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)^[17] und 2.44(3) Å^[18], durch DFT-Rechnungen:^[19] 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(η²-As₄)₂][pftb],^[6b] 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_{4,frei} = 1.1005; **1b**/As_{4,frei} = 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 E₄-Tetraeder bestätigt, dass die E₄-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.^[14]

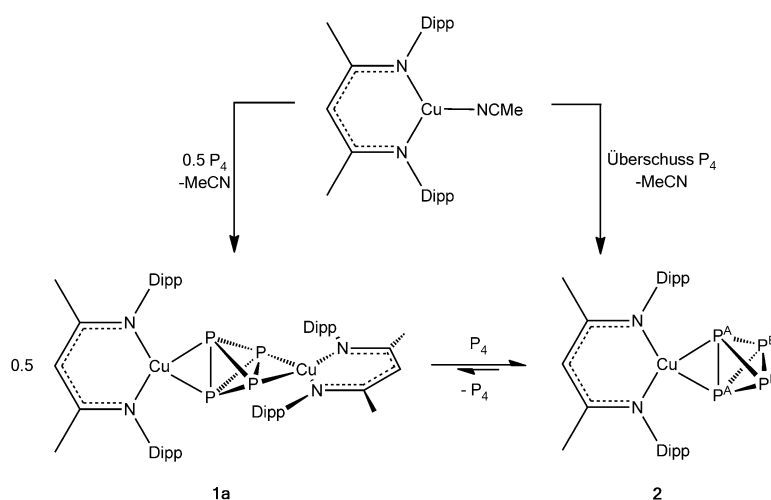
Zur experimentellen Überprüfung der theoretischen Voraussage wurden die verbrückenden μ₂η^{2,2}-E₄-Tetraeder in **1a** und **1b** durch eine stärkere Lewis-Base wie Pyridin (Py) verdrängt, und die Umsetzung wurde mithilfe von ³¹P{¹H}- und ⁷⁵As{¹H}-NMR-Spektroskopie verfolgt [Gl. (2)]. **1a** zeigt ein scharfes Singulett bei δ = −426.9 ppm im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum in CD₂Cl₂. Nach dem Lösen von **1a** in Pyridin wurde ausschließlich ein Singulett bei δ = −518 ppm beobachtet, was freiem weißem Phosphor entspricht.^[20] Im Unterschied dazu

zeigt Komplex **1b** im ⁷⁵As{¹H}-NMR-Spektrum infolge der geringen Molekülsymmetrie und des Quadrupolmoments des ⁷⁵As-Kerns kein Signal. Allerdings wird nach Zugabe eines Überschusses von Pyridin zu einer Lösung von **1b** in CD₂Cl₂ ein breites Singulett bei δ = −912 ppm (ω_{1/2} = 5100 Hz) im ⁷⁵As{¹H}-NMR-Spektrum detektiert, was für freies gelbes Arsen charakteristisch ist.^[14,21]



Weiterhin stellte sich die Frage nach der Existenz eines einkernigen Kupferkomplexes vom Typ [LCu(η²-E₄)] (E = P, As). Erste Hinweise auf das P-Derivat wurden bei der ³¹P-NMR-spektroskopischen Verfolgung der 1:1-stöchiometrischen Reaktion von [LCu(NCMe)] mit P₄ erhalten. Hierbei wurde außer Spuren von P₄ und dem zweikernigen Komplex **1a** auch der erwartete Komplex [LCu(η²-P₄)] (**2**) als breites Signal bei δ = −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 ³¹P-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 P₄.

In der Tat wurde **2** durch Zugabe einer Lösung von [LCu(NCMe)] zu einem Überschuss an P₄ (3.5 Äquivalente) in *n*-Pentan quantitativ bei Raumtemperatur gebildet. Die Reaktionsmischung wurde auf 77 K abgekühlt, um den Überschuss an P₄ auszukristallisieren. Die Filtration und das



Schema 1. Gleichgewicht zwischen [LCu(NCMe)], P₄, **1a** und **2** in Lösung; die Benennung der P-Atome von **2** entspricht den ³¹P-NMR-Daten (siehe unten).

Entfernen von *n*-Pentan wurden bei tiefen Temperaturen von ca. 195 K durchgeführt. Hellgelbe Kristalle von [LCu(η^2 -P₄)] (**2**), die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, wurden bei dieser Temperatur aus einer konzentrierten *n*-Pentanolösung erhalten. Die Molekülstruktur von **2** zeigt einen P₄-Tetraeder, der an ein LCu-Fragment koordiniert (Abbildung 3).^[24] Un-

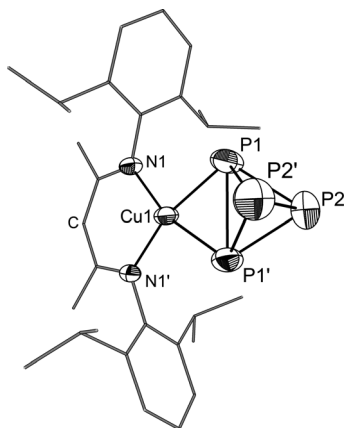


Abbildung 3. Molekülstruktur von **2** im Kristall (H-Atome wurden weggelassen; thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit).

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 [Cu(η^2 -P₄)₂][pftb]^[5b] (Durchschnitt von P-P_{koordiniert}: 2.342(2) Å) und für freies P₄ (2.1994(3)–2.2228(5) Å)^[15,16] 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 [Cu(η^2 -P₄)₂][pftb]^[5b] (Durchschnitt von P-P_{nichtkoordiniert}: 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 [Cu(η^2 -P₄)₂][pftb]^[5b] (2.197(3) Å).

Die Bindungsverhältnisse von **2** wurden mit DFT-Rechnungen untersucht. Die P₄-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 P₄ zu **1a** oder [LCu-(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**.^[14] Zudem wurde eine frisch hergestellte Lösung von **2** in CD₂Cl₂ detailliert durch ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie bei verschiedenen Temperaturen untersucht.^[14] 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 $\delta = -450.5$ (P^A) und -490.7 (P^B) zentriert sind, eine Kopplungskonstante von $^1J_{\text{PP}} = 178$ Hz. Dieses Verhalten ist bezeichnend für einen dynamischen Prozess, der das koordinierende P₄-Molekül einschließt. Es sollte erwähnt werden, dass η^1 -gebundene P₄-Komplexe des Typs **A** sich dynamisch verhalten. Für solche Ru-, Os^[22] oder Mn-Komplexe^[3a] ist der hauptsächliche dynamische Prozess (außer der Rotation um die Metall-P-Achse) die Tumbling-Bewegung des P₄-Käfigs, während er chemisch am Zentralatom koordiniert bleibt. Für [Cp*Fe(dppe)(η^1 -P₄)]⁺ ist der hauptsächliche dynamische Prozess die Dissoziation des Komplexes unter kurzzeitiger Freisetzung von P₄. Um den für das experimentelle ³¹P-NMR-spektroskopische Verhalten von **2** verantwortlichen dynamischen Prozess aufzuklären, wurden ³¹P-EXSY-Spektren von **2** (hergestellt aus **1a** und einem Überschuss an P₄) in CD₂Cl₂ bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Das ³¹P-EXSY-Spektrum von **2** bei 213 K (Abbildung 4) zeigt Kreuzpeaks zwischen den Triplets, die den Atomen P^A und P^B (siehe Schema 1) zugeordnet werden können. Dies zeigt an, dass bei tiefen Temperaturen der hauptsächliche dynamische Prozess das Tumbling des koordinierten P₄-Tetraeders ist.

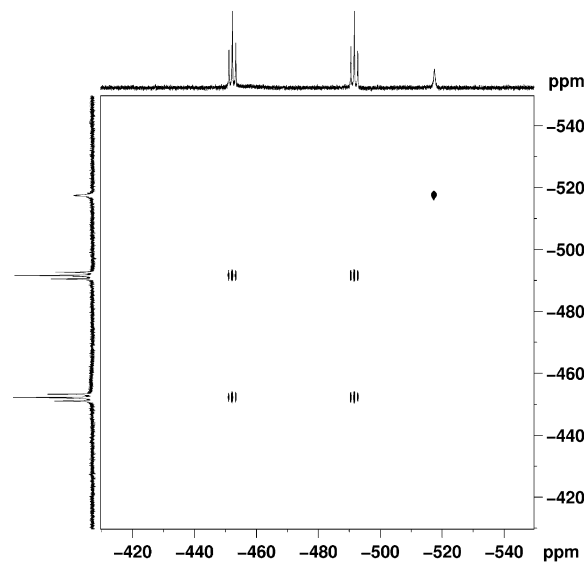


Abbildung 4. ³¹P-EXSY-Spektrum von **2** in CD₂Cl₂ bei 213 K ($\tau_m = 0.200$ s).

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}P -EXSY-Spektrum von **2** bei 300 K angezeigt wird (Abbildung 5).

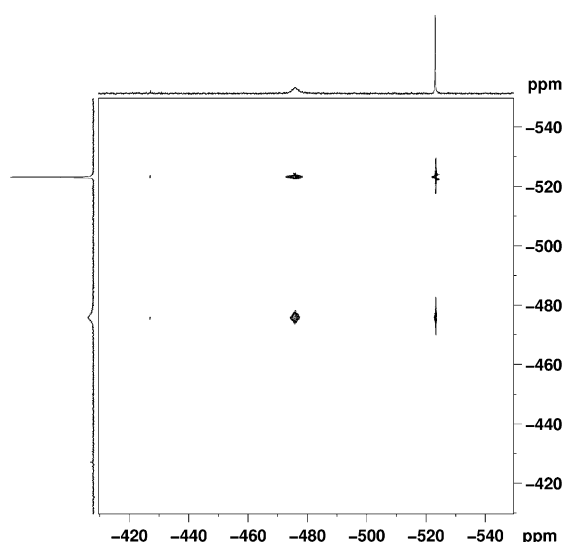


Abbildung 5. ^{31}P -EXSY-Spektrum von **2** in CD_2Cl_2 bei 300 K ($\tau_m = 0.200$ s).

Unter der Voraussetzung, dass ein reines Tumbling ($\eta^1 \rightarrow \eta^2 \rightarrow \eta^1$ -Abwärtsbewegung entlang einer P_4 -Kante)^[22] 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: $\Delta H^\ddagger = 44.8 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = -41 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $\Delta G^\ddagger = 56.9 \text{ kJ mol}^{-1}$. Der Wert der freien Aktivierungsenthalpie ist vergleichbar mit denen, die für den neutralen Mn-Komplex $[\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-P}_4)]^{[3a]}$ ($\text{Cp}^{\text{BIG}} = \text{C}_5(4\text{-}n\text{BuC}_6\text{H}_4)_5$) und für die kationischen Komplexe $[\text{Ru}(\text{H})(\text{dppm})_2(\eta^1\text{-P}_4)]^+$ ($\text{dppm} = 1,2\text{-Bis(diphenylphosphanyl)methan}$) und $[\text{Ru}(\text{H})(\text{dppe})_2(\eta^1\text{-P}_4)]^{[23]}$ ($\text{dppe} = 1,2\text{-Bis(diphenylphosphanyl)ethan}$) 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 Arsenanalogon $[(\text{LCu})_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_4)]$ (**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 ($E = \text{P, As}$) in **1a**, **1b** und **2** wurde durch DFT-Rechnungen sowie experimentell durch Freisetzen von E_4 -Molekülen ($E = \text{P, As}$) 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. Balázs, 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. Heint, E. V. Peresypkina, A. Y. Timoshkin, P. Mastorilli, 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. Ragoona, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 6739–6744.
- [11] D. N. Akbayeva, O. J. Scherer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1429–1430.
- [12] S. Heint, 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. Aboelella, 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. Brassington, 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 P₄, 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. Mastroilli, M. Peruzzini, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 11238–11250.
- [23] V. Mirabello, M. Caporali, V. Gallo, L. Gonsalvi, A. Ienco, M. Latronico, P. Mastroilli, M. Peruzzini, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9668–9671.
- [24] CCDC 1035004 (**1a**), 1035006 (**1b**·2C₆H₁₄) 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 erhältlich.

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