

Molekulare Polyarsenide der Seltenerdelemente

Nicholas Arleth, Michael T. Gamer, Ralf Köppe, Sergey N. Konchenko, Martin Fleischmann, Manfred Scheer und Peter W. Roesky*

Abstract: Die Reduktion von $[Cp^*Fe(\eta^5\text{-As}_5)]$ mit $[Cp''_2Sm(\text{thf})]$ ($Cp'' = \eta^5\text{-}1,3\text{-}(t\text{Bu})_2C_5H_3$) führt unter verschiedenen Reaktionsbedingungen zu $[(Cp''_2Sm)(\mu,\eta^4:\eta^4\text{-As}_4)(Cp^*Fe)]$ und $[(Cp''_2Sm)_2As_7(Cp^*Fe)]$. Bei beiden Verbindungen handelt es sich um die ersten Polyarsenide der Seltenerdmetalle. $[(Cp''_2Sm)(\mu,\eta^4:\eta^4\text{-As}_4)(Cp^*Fe)]$ ist zudem der erste d/f-Tripeldeckersandwichkomplex mit einem planaren rein anorganischen Mitteldeck. Die zentrale As_4^{2-} -Einheit ist isolobal zum 6π -aromatischen Cyclobutadiendianion $(CH)_4^{2-}$. $[(Cp''_2Sm)_2As_7(Cp^*Fe)]$ enthält einen As_7^{3-} -Käfig, der eine norbornadienartige Struktur mit zwei kurzen As-As-Bindungen hat. DFT-Rechnungen bestätigen die strukturellen Beobachtungen. Abschätzungen ergaben, dass die As-As-Bindungsordnung innerhalb des cyclo- As_4 -Liganden in $[(Cp''_2Sm)(\mu,\eta^4:\eta^4\text{-As}_4)(Cp^*Fe)]$ zwischen einer As-As-Einfachbindung und der eines formal aromatischen As_4^{2-} -Systems liegt.

Es ist bekannt, dass Seltenerdarsenide^[1] halbmetallische und interessante magnetische Eigenschaften zeigen.^[2] Sie wurden als epitaktische Nanopartikel^[3] und Nanostrukturen^[4] in Kombination mit dem bekannten III-V-Halbleiter GaAs verwendet.^[2a,5] Einkristalle von Seltenerdarseniden können auch auf III-V-Substraten gezüchtet werden.^[6] Vorgeschlagene Anwendungen für diese Verbindungen sind III-V-Mehrfachsolarzellen,^[7] transparente elektronische Kontakte^[8] und Thermoelektrika.^[9] Obwohl die Festkörperchemie von Seltenerdarseniden gut untersucht ist,^[10] ist die Anzahl solcher strukturell charakterisierten molekularen Verbindungen erstaunlich klein. Nach unserem Wissen gibt es nur sechs strukturell charakterisierte Seltenerdarsenide mit einer Ln-As-Bindung (Ln = Lanthanoid). Hierbei handelt sich um Ln-As R_2 ^[11] und Ln-As(R)-Ln-Verbindungen.^[12] Obwohl die Festkörper- und Koordinationschemie der Polyarsenide intensiv erforscht wurde,^[10,13] gab es bisher kein molekulares

Seltenerdpolyarsenid.^[10b,14] Im Unterschied dazu wurden kürzlich U-As-Verbindungen publiziert.^[15]

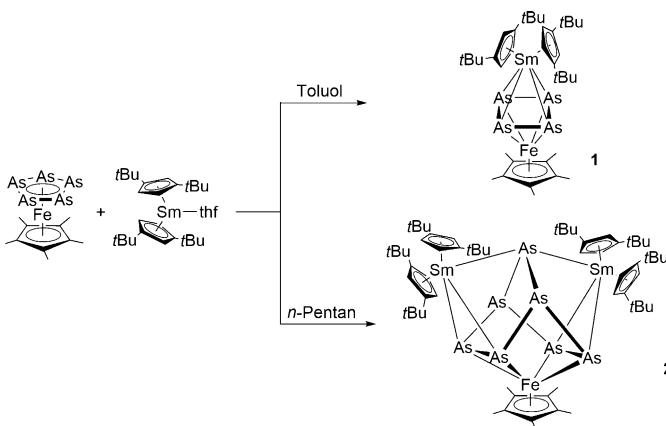
Hier berichten wir über die Synthese und Charakterisierung zweier gemischter Fe/Sm-Polyarsenide, die durch die Reaktion von $[Cp^*Fe(\eta^5\text{-As}_5)]$ mit $[Cp''_2Sm(\text{thf})]$ erhalten wurden. Diese Verbindungen sind die ersten Seltenerdpolyarsenide. In unterschiedlichen Lösungsmitteln konnten ein dreikerniger Komplex mit einem norbornadienartigen anionischen As_7^{3-} -Liganden bzw. ein d/f-Metall Tripeldeckersandwichkomplex mit einem planaren As_4^{2-} -Ring als Mitteldeck erhalten werden.

Kürzlich haben wir über die Reaktion von zweiwertigen Samariumverbindungen mit weißem Phosphor^[16] sowie mit an Übergangsmetalle koordinierten Polyphosphiden berichtet.^[17] In diesem Zusammenhang konnten wir erstmals eine P-P-Bindungsknüpfung zwischen zwei $[Cp^*Fe(\eta^5\text{-P}_5)]$ -Molekülen ($Cp^* = \eta^5\text{-}C_5Me_5$), die durch zweiwertige Lanthanoidkomplexe induziert wurde, beobachten.^[17b] Hiervon inspiriert, wollten wir das reduktive Reaktionsverhalten von $[Cp^*Fe(\eta^5\text{-P}_5)]$ mit dem der analogen cyclo-As $_5$ -Verbindung $[Cp^*Fe(\eta^5\text{-As}_5)]$ ^[18] vergleichen. Es ist bekannt, dass $[Cp^*Fe(\eta^5\text{-As}_5)]$ eine andere Reaktivität als $[Cp^*Fe(\eta^5\text{-P}_5)]$ aufweist.^[19] Die Umsetzung der Arsenverbindung $[Cp^*Fe(\eta^5\text{-As}_5)]$ ^[18] mit $[Cp''_2Sm(\text{thf})]$ ($Cp'' = \eta^5\text{-}1,3\text{-}(t\text{Bu})_2C_5H_3$)^[20] in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 führte in Toluol als Lösungsmittel zur Sandwichverbindung $[(Cp''_2Sm)(\mu,\eta^4:\eta^4\text{-As}_4)(Cp^*Fe)]$ (**1**), die in Form schwarzer Kristalle in moderaten Ausbeuten erhalten wurde (Schema 1). Einkristallröntgenstrukturanalyse belegt, dass **1** ein Tripeldeckersandwichkomplex mit einem planaren As_4 -Mitteldeck ist (Abbildung 1). Innerhalb der Fehlergrenzen können die Bindungslängen im As_4^{2-} -Dianion (2.410 Å) als gleich groß angesehen werden. Die Winkel im As_4^{2-} -Dianion liegen etwa bei 90°. Die beobachteten Strukturparameter stimmen gut mit denen in $[\{\text{K}(18\text{-Krone}-6)\}_2(\text{As}_4)]$ (durchschnittlich As-As 2.39 Å) überein.^[21] Die mittleren Sm-As-Bindungslängen (3.273 Å) sind größer als die von Sm-As-Einfachbindungen, z. B. in $[Cp''_2SmAs\text{Ph}_2]$ (2.973(3) Å).^[11c] Dadurch wird der Abstand vom Samariumatom zum Ringmittelpunkt der As_4 -Ebene relativ klein (2.7957(14) Å). Der Fe-Sm-Abstand ist mit 4.518(2) Å größer als der im Polyphosphid $[Cp^*Fe(\mu\text{-P}_5)Sm(\text{DIP}_2\text{pyr})(\text{thf})_2]$ (4.303(2) Å; $\text{DIP}_2\text{pyr} = 2,5\text{-Bis}[N\text{-}(2,6\text{-diisopropylphenyl})\text{iminomethyl}\text{-}]\text{pyrrolyl}$).^[17b] Der Sm-Cg(As_4)-Fe-Winkel (Cg = Ringmittelpunkt) kann mit 179.5(4)° als linear betrachtet werden. Die drei aromatischen Ringe sind fast perfekt trigonal-planar um das Samariumatom angeordnet (359.9°).

Verbindung **1** ist somit der erste d/f-Tripeldeckersandwichkomplex mit einem planaren rein anorganischen Mitteldeck und kann zudem als erster Polyarsenidkomplex der Seltenerdelemente betrachtet werden. Die Ladung im As_4^{2-} -

[*] Dr. N. Arleth, Dr. M. T. Gamer, Dr. R. Köppe, Prof. Dr. S. N. Konchenko, Prof. Dr. P. W. Roesky
Institut für Anorganische Chemie (KIT)
Engesserstraße 15, 76131 Karlsruhe (Deutschland)
E-Mail: roesky@kit.edu
Prof. Dr. S. N. Konchenko
Nikolaev Institut für Anorganische Chemie SB RAS
Prosp. Lavrentieva 3, 630090 Novosibirsk (Russland)
und
Novosibirsk State University
Pirogova str. 2, 630090 Novosibirsk (Russland)
M. Fleischmann, Prof. Dr. M. Scheer
Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg
93040 Regensburg (Deutschland)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201509749> zu finden.



Schema 1. Synthese der ersten Polyarsenidkomplexe der Seltenerdelemente.

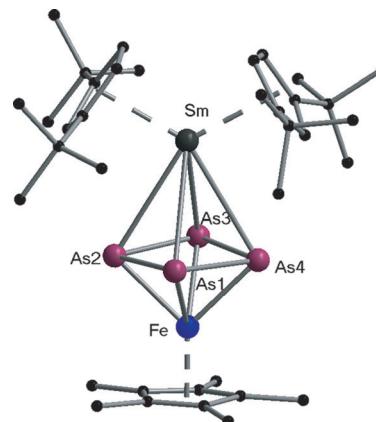


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1** im Festkörper.^[32] Die Wasserstoffatome sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sm-As1 3.213(4), Sm-As2 3.348(4), Sm-As3 3.239(4), Sm-As4 3.294(4), Sm-Cg(As₄) 2.7957(14), Sm-Cg(Cp''1) 2.465(10), Sm-Cg(Cp''1) 2.488(11), Fe-As1 2.437(5), Fe-As2 2.402(5), Fe-As3 2.470(5), Fe-As4 2.378(5), Fe-Cg(As₄) 1.723(3), Fe-Cg(Cp^{*}) 1.674(9), As1-As2 2.414(4) Å, As1-As4 2.396(5) Å, As2-As3 2.415(5) Å, As3-As4 2.414-(3) Å; As1-As2-As3 89.2(2)°, As2-As1-As4 90.6(2)°, As2-As3-As4 90.2-(2)°, As1-As4-As3 89.7(2)°; Cg(As₄)-Sm-Cg(Cp''1) 120.4(3), Cg(As₄)-Sm-Cg(Cp''2), 119.5(3), Cg(Cp''1)-Sm-Cg(Cp''1) 120.0(4), Sm-Cg(As₄)-Fe 179.5(4) (Cg = Ringmittelpunkt).

Dianion wird durch ein $[\text{Cp}''_2\text{Sm}]^+$ -Kation und ein $[\text{Cp}^*\text{Fe}]^+$ -Kation ausgeglichen. Da das As_4^{2-} -Dianion ein 6π -aromatices System darstellt, kann die $\{\eta^4\text{-As}_4\}(\text{Cp}^*\text{Fe})^-$ -Einheit als 18-Valenzelektronen(VE)-Fragment eingeordnet werden.

Zweiwertige Organometallverbindungen der Lanthanoide können normalerweise einen Einelektronentransfer (SET = single-electron transfer) vom Metall zum Substrat initiieren.^[22] Im Unterschied zur analogen Phosphorverbindung $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ wird der As_5 -Ring in $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]$ durch den SET abgebaut und umgelagert, sodass der Sandwichkomplex **1** entsteht (Schema 1). Die Bildung des Cyclo-tetraarsenid- As_4^{2-} -Dianions aus verschiedenen Arsenverbindungen ist im Allgemeinen bekannt. So wird z.B. das $[(\text{Cp}'\text{Co})_2\text{As}_4]^{2+}$ -Kation ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-tBuC}_5\text{H}_4$) durch den Abbau von $[\text{As}_7(\text{SiMe}_3)_3]$ in Gegenwart von $[\text{Cp}'\text{CoCl}]_2$ er-

halten.^[23] Das zum 6π -aromaticen Cyclobutadiendianion $(\text{CH})_4^{2-}$ isolobale As_4^{2-} wurde schon früher als 6π -aromatices System mit einer so genannten „Lone-Pair-Aromatizität“ beschrieben.

Bei einem Wechsel des Lösungsmittels von Toluol zu *n*-Pentan führt die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]^{18}$ mit $[\text{Cp}''_2\text{Sm}(\text{thf})]$ in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 zum dreikernigen Komplex $[(\text{Cp}''_2\text{Sm})_2\text{As}_7(\text{Cp}^*\text{Fe})] (\mathbf{2})$, der in Form von rotbraunen Kristallen in einer Ausbeute von 41 % erhalten wird. Wie die Einkristallröntgenstrukturanalyse belegt, enthält **2** (Abbildung 2, oben) als zentrales Strukturelement einen norbornadienähnlichen As_7^{3-} -Käfig (Abbildung 2, unten). Da die Struktur fehlgeordnet ist, werden die Abstände und Winkel nicht detailliert diskutiert (Abbildung S7 der Hintergrundinformationen zeigt die Fehlordnung im Detail). Man kann das $\{\eta^4\text{-As}_7\}$ -

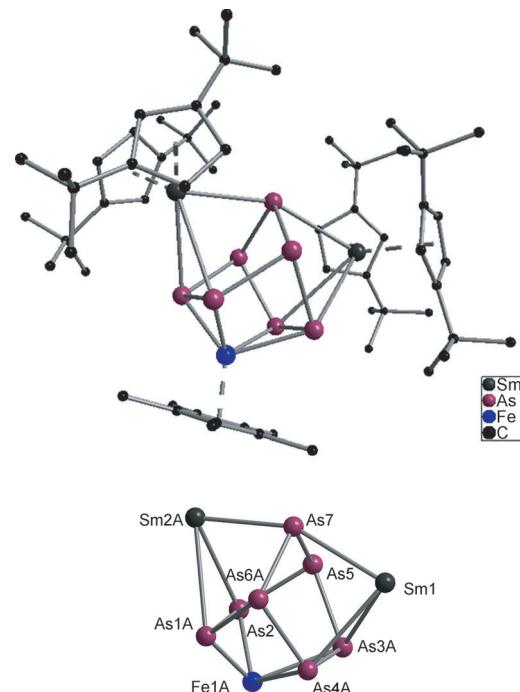


Abbildung 2. Molekülstruktur von **2** im Festkörper (oben) und der zentrale Kern der Struktur von **2** (unten). Sie zeigen den norbornadienähnlichen As_7^{3-} -Käfig (Abbildung S7 zeigt die Fehlordnung im Detail).

$(\text{Cp}^*\text{Fe})^{2-}$ -Gerüst mit ähnlichen Übergangsmetallkomplexen wie $[(\text{en})(\text{CO})_3\text{W}(\mu,\eta^1\text{-}\eta^4\text{-P}_7)\text{M}(\text{CO})_3]^{3-}$ ^[24] (en = Ethylen-diamin, $\text{M} = \text{Cr}$, W) oder $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_3[\text{E}_7\text{M}(\text{CO})_3]$ ($\text{E} = \text{P}$, As , Sb und $\text{M} = \text{Cr}$, Mo , W)^[25] verglichen. Wie in **2** beobachtet, bindet das norbornadienähnliche E_7^{3-} -Anion in $[\text{E}_7\text{M}(\text{CO})_3]^{3-}$ in einem η^4 -Modus an das Übergangsmetallfragment. Durch detaillierte experimentelle und theoretische Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass es zu einem signifikanten Ladungstransfer aus den π -artigen Valenzorbitalen des E_7^{3-} -Fragments auf das Übergangsmetall ähnlich wie in $[(\text{Butadien})\text{Fe}(\text{CO})_3]$ kommt.^[25] Auf vergleichbare Weise fungiert der As_7^{3-} -Käfig im $\{\eta^4\text{-As}_7(\text{Cp}^*\text{Fe})\}^{2-}$ -Fragment von **2** als 6-Elektronendonator. Dies führt zu einem 18-VE-Eisenkomplex. Im Unterschied zur beobachteten nor-

bornadienähnlichen Struktur in **2** findet man in den kürzlich publizierten P_7^{3-} -Käfigen von $\{(\text{NN}^{\text{fc}}\text{Ln}(\text{thf})_n)_3P_7\}$ ($\text{Ln} = \text{Sc}$, $n=0$; $\text{Ln} = \text{Y}$, La , Lu $n=1$; $\text{NN}^{\text{fc}} = 1,1'\text{-fc}(\text{NSiR}_2\text{Me}_2)_2$, $\text{fc} = \text{Ferrocendiyl}$) eine nortricyclanartige Einheit.^[26]

Um die Dreiwertigkeit der Samariumatome zu bestätigen, wurden Nah-IR-Messungen an **1** und **2** durchgeführt. Im Allgemeinen zeigen Sm^{3+} -Komplexe selbst bei starker Absorption im sichtbaren Bereich ein charakteristisches Absorptionsspektrum im Nah-IR-Spektrum.^[27] Die Nah-IR-Spektren von **1** und **2** (Abbildungen S2 und S5) sind gut mit denen in $\text{Sm}^{3+}/\text{POCl}_3/\text{ZrCl}_4$ ^[28] und $\text{Sm}^{3+}/\text{SeOCl}_2/\text{SnCl}_4$ ^[29] vergleichbar und belegen somit die Oxidationsstufe + III der Sm-Atome in **1** und **2**.

Mithilfe von quantenmechanischen RI-DFT-Rechnungen wurden die Bindungseigenschaften in **1** und **2** anhand der Modellverbindungen $[(\text{Cp}_2\text{Sm})(\mu,\eta^4:\eta^4\text{-As}_4)(\text{CpFe})]$ (**1'**; $\text{Cp} = \text{Cyclopentadienyl}$) und $[(\text{Cp}_2\text{Sm})_2\text{As}_7(\text{CpFe})]$ (**2'**) untersucht. Die berechnete Geometrie von **1'** und **2'** stimmt gut mit den beobachteten Strukturparametern in **1** und **2** überein. Für beide Moleküle wurden auf Besetzungszahlen basierende Populationsanalysen durchgeführt (Roby-Davidson-Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalysen).^[30] Um Aussagen über den ionischen Charakter der Bindungen treffen zu können, wurden Partialladungen (Q) bestimmt; Shared Electron Numbers (SENs) dienen als Maß für die kovalente Bindungsstärke. Die Populationsanalyse ergab in Bezug auf Sm und Fe folgende Partialladungen in **1'**: $Q(\text{Sm}) = +0.41$, $Q(\text{Fe}) = +0.35$, $Q(\text{As}) = -0.09$. Durch Vergleich der As-As-Bindungen von **1'** mit der entsprechenden Bindung in $[(\text{CpCo})_2(\mu,\eta^4:\eta^4\text{-As}_4)]^{2+}$ und $(\text{Na}^+)_2(\text{As}_4)^{2-}$ ergab sich, dass in $[(\text{CpCo})_2(\mu,\eta^4:\eta^4\text{-As}_4)]^{2+}$ die As-As-Bindung als Teil eines Co_2As_4 -closoc-Wade-Clusters interpretierbar ist.^[23] Diese Ergebnisse wurden durch die Neuberechnung der SENs ($\text{SEN}(\text{As-As}) = 0.99$) und der Partialladungen ($Q(\text{As}) = +0.03$) bestätigt. In der Modellverbindung $(\text{Na}^+)_2(\text{As}_4)^{2-}$ wird ein As_4^{2-} -Ligand mit einer SEN(As-As) von etwa 1.18 beobachtet.^[31] Aromatizität, wie sie in organischen Molekülen vorkommt, ist durch eine Verringerung der Bindungslängen gekennzeichnet. Da dies im As_4^{2-} -Dianion nicht beobachtet wird, schlagen wir hierfür eine „Lone-Pair-Aromatizität“^[21] vor. Als Bindungsordnung nehmen wir aufgrund der SEN(As-As)-Werte, die für **1'** berechnet wurden (1.08), einen Wert an, der zwischen dem einer Einfachbindung und dem eines aromatischen As_4^{2-} -Systems liegt. Der Teil des MO-Diagramms von $[(\text{Cp}_2\text{Sm})(\mu,\eta^4:\eta^4\text{-As}_4)(\text{CpFe})]$ (**1'**), der zur As_4 -Einheit gehört, unterscheidet sich von dem in $(\text{Na}^+)_2(\text{As}_4)^{2-}$ hauptsächlich durch eine Aufspaltung des π -artigen MO $5e_g$. Sie resultiert aus der Wechselwirkung mit dem Eisenatom im Molekül (MO 72a). Es konnte keine Jahn-Teller-Verzerrung beobachtet werden (Abbildung S8).

In **2'** wird ein ähnliches Verhalten des hypothetischen As_7^{3-} -Liganden beobachtet, das zu einer kovalenten Wechselwirkung mit den Metallzentren führt: Für die SENs der kurzen As-As-Bindungen der ionischen Verbindung $(\text{Na}^+)_3(\text{As}_7)^{3-}$ (Symmetrie C_{2v}) wurde ein Wert von 1.23 berechnet (As1A-As2 und As3A-As4A, **2'**: 1.08), während der Wert der längeren Bindungen 0.99 (As1A-As6A, **2'**: 0.94) und 1.08 (As5-As7, **2'**: 1.02) beträgt. Beim Übergang von der rein ionischen Verbindung $(\text{Na}^+)_3(\text{As}_7)^{3-}$ zum Modellkomplex **2'**

wird aufgrund der reduzierten Partialladungen $Q(\text{As})$ ein Elektronentransfer als Ursache vermutet: -0.38 (As7, **2'**: -0.21), 0.06 (As5, **2'**: 0.00) und -0.20 (As1A, **2a**: 0.02).

Zusammenfassend führt die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]$ mit der Samarium(II)-Verbindung $[\text{Cp}''_2\text{Sm}(\text{thf})]$ zu einer neuartigen Reduktion des *cyclo*-As₅-Liganden. Dadurch wurde eine Umlagerung des *cyclo*-As₅-Liganden, verbunden mit der Bildung der ersten Polyarsenide der Seltenen Erdmetalle, beobachtet. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen wird entweder der Tripeldeckersandwichkomplex $[(\text{Cp}''_2\text{Sm})(\mu,\eta^4:\eta^4\text{-As}_4)(\text{Cp}^*\text{Fe})]$ (**1**) mit einem 6π-aromatischen As₄²⁻-Liganden oder der arsenreiche Komplex $[(\text{Cp}''_2\text{Sm})_2\text{As}_7(\text{Cp}^*\text{Fe})]$ (**2**) gebildet. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse belegt, dass **2** aus einem zentralen norbornadienartigen As₇³⁻-Fragment besteht, während es sich bei **1** um den ersten d/f-Metall-Tripeldeckersandwichkomplex mit einem rein anorganischen aromatischen Mitteldeck handelt. Die negative Ladung der anionischen As₇³⁻- und As₄²⁻-Liganden in **1** und **2** wird durch die {Cp^{*}Fe}⁺- und {Cp''₂Sm}⁺-Komplexfragmente ausgeglichen. Die Oxidationsstufe + III der Sm-Atome konnte durch Nah-IR-Spektroskopie bestätigt werden. Unterstützende DFT-Rechnungen belegen den ionischen Charakter von **1** und **2**. Die Rechnungen zeigen signifikante Wechselwirkungen der anionischen Polyarsenidliganden mit den Metallen. Die As-As-Bindungsordnung im *cyclo*-As₄-Liganden von **1** liegt zwischen einer Einfachbindung und einer aromatischen As₄²⁻-Systems.

Die beobachtete Reaktivität von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]$ gegenüber $[\text{Cp}''_2\text{Sm}(\text{thf})]$ unterscheidet sich signifikant von der des analogen phosphorhaltigen Komplexes $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$. Während die Reduktion des *cyclo*-P₅-Liganden zur Bildung einer P-P-Bindung führt, wird der analoge *cyclo*-As₅-Ligand abgebaut und umgelagert. Dies führt zur Bildung der ersten Polyarsenide der Seltenerdelemente.

Danksagung

Diese Arbeit wurde vom KIT und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert. S.N.K. dankt der Russian Science Foundation (Projekt Nr. 14-23-00013).

Stichwörter: Arsenide · Lanthanoide · Polyarsenide · Samarium · Tripeldeckersandwichkomplex

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1557–1560
Angew. Chem. **2016**, *128*, 1583–1586

[1] L. H. Brixner, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1960**, *15*, 199.

[2] a) F. Hulliger, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Bd. 4 (Hrsg.: K. A. Gschneidner, Jr., E. LeRoy), Elsevier, Amsterdam, **1979**, S. 153; b) O. Vogt, K. Mattenberger, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Bd. 17 (Hrsg.: K. A. Gschneidner, L. Eyring, G. H. Lander, G. R. Choppin), Elsevier, Amsterdam, **1993**, S. 301.

[3] A. M. Crook, H. P. Nair, D. A. Ferrer, S. R. Bank, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 072120.

[4] C. Kadow, S. B. Fleischer, J. P. Ibbetson, J. E. Bowers, A. C. Gossard, J. W. Dong, C. J. Palmstrøm, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 3548.

- [5] M. Mizutori, R. Yamada, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [6] a) E. M. Krivoy, S. Rahimi, H. P. Nair, R. Salas, S. J. Maddox, D. J. Ironside, Y. Jiang, V. D. Dasika, D. A. Ferrer, G. Kelp, G. Shvets, D. Akinwande, S. R. Bank, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 221908; b) M. Said, C. M. Bertoni, A. Fasolino, S. Ossicini, *Solid State Commun.* **1996**, *100*, 477.
- [7] J. M. O. Zide, A. Kleiman-Shwarscstein, N. C. Strandwitz, J. D. Zimmerman, T. Steenblock-Smith, A. C. Gossard, A. Forman, A. Ivanovskaya, G. D. Stucky, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 162103.
- [8] M. P. Hanson, A. C. Gossard, E. R. Brown, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 111908.
- [9] W. Kim, J. Zide, A. Gossard, D. Klenov, S. Stemmer, A. Shakouri, A. Majumdar, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 045901.
- [10] a) C. H. E. Belin, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6036; b) O. J. Scherer, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 751.
- [11] a) F. Nief, L. Ricard, *Organometallics* **2001**, *20*, 3884; b) H. Schumann, E. Palamidis, J. Loebel, J. Pickardt, *Organometallics* **1988**, *7*, 1008; c) W. J. Evans, J. T. Leman, J. W. Ziller, S. I. Khan, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4283; d) F. Nief, L. Ricard, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 357.
- [12] T. Pugh, A. Kerridge, R. A. Layfield, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4255; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4329.
- [13] a) W. Jeitschko, A. J. Foeker, D. Paschke, M. V. Dewalsky, C. B. H. Evers, B. Künnen, A. Lang, G. Kotzyba, U. C. Rodewald, M. H. Möller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1112; b) T. Grassl, U. Friedrich, M. Kaas, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 1203.
- [14] a) R. S. P. Turbervill, J. M. Goicoechea, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10807; b) R. Nesper, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 2639; c) T. Fässler, *Struct. Bonding (Berlin)* **2011**, *140*, 91.
- [15] a) B. M. Gardner, F. Tuna, E. J. L. McInnes, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7068; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7174; b) B. M. Gardner, G. Balázs, M. Scheer, A. J. Wooley, F. Tuna, E. J. L. McInnes, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *27*, 15465; *Angew. Chem.* **2015**, *54*, 15250.
- [16] S. N. Konchenko, N. A. Pushkarevsky, M. T. Gamer, R. Köppe, H. Schnöckel, P. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5740.
- [17] a) T. Li, M. T. Gamer, M. Scheer, S. N. Konchenko, P. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2183; b) T. Li, J. Wiecko, N. A. Pushkarevsky, M. T. Gamer, R. Köppe, S. N. Konchenko, M. Scheer, P. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9491; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9663; c) T. Li, S. Kaercher, P. W. Roesky, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 42.
- [18] O. J. Scherer, C. Blath, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *387*, C21.
- [19] a) H. Krauss, G. Balázs, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 337; b) M. Fleischmann, J. S. Jones, F. P. Gabbai, M. Scheer, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 132.
- [20] V. K. Bel'sky, Y. K. Gunko, B. M. Bulychev, A. I. Sizov, G. L. Soloveichik, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *390*, 35.
- [21] F. Kraus, T. Hanauer, N. Korber, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1117.
- [22] a) C. E. Kefalidis, S. Essafi, L. Perrin, L. Maron, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3427; b) N. Arleth, S. Bestgen, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14023.
- [23] C. von Hänsch, D. Fenske, F. Weigend, R. Ahlrichs, R. Ahlrichs, F. Weigend, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1494.
- [24] S. Charles, J. A. Danis, J. C. Fettinger, B. W. Eichhorn, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3772.
- [25] S. Charles, B. W. Eichhorn, A. L. Rheingold, S. G. Bott, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8077.
- [26] a) W. Huang, P. L. Diaconescu, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2216; b) W. Huang, P. L. Diaconescu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4090.
- [27] a) H. D. Amberger, C. Hagen, *Spectrochim. Acta Part A* **1994**, *50*, 1267; b) H.-D. Amberger, H. Reddmann, W. J. Evans, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10811.
- [28] K. Bukietyńska, B. Radomska, *Polyhedron* **1983**, *2*, 1297.
- [29] Y. C. Ratnakaram, S. Buddhudu, *Mater. Chem. Phys.* **1985**, *12*, 443.
- [30] a) R. Ahlrichs, C. Ehrhardt, *Chem. Unserer Zeit* **1985**, *19*, 120; b) R. Heinzmann, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1976**, *42*, 33.
- [31] Ein sehr ähnliches Verhalten wird beim Vergleich von $[(\text{SmCp})_4\text{P}_8]$ mit $(\text{Na})_4(\text{P}_8)$ beobachtet: siehe Lit. [16].
- [32] CCDC 1426212 (**1**) und 1426213 (**2**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.

Eingegangen am 18. Oktober 2015

Online veröffentlicht am 16. Dezember 2015