

Polypnictogen-Komplexe

Die Iodierung von *cyclo-E₅*-Komplexen (E = P, As)

Helena Brake, Eugenia Peresypkina, Alexander V. Virovets, Martin Piesch, Werner Kremer, Lisa Zimmermann, Christian Klimas und Manfred Scheer*

Herrn Professor Todd Marder zum 65. Geburtstag gewidmet

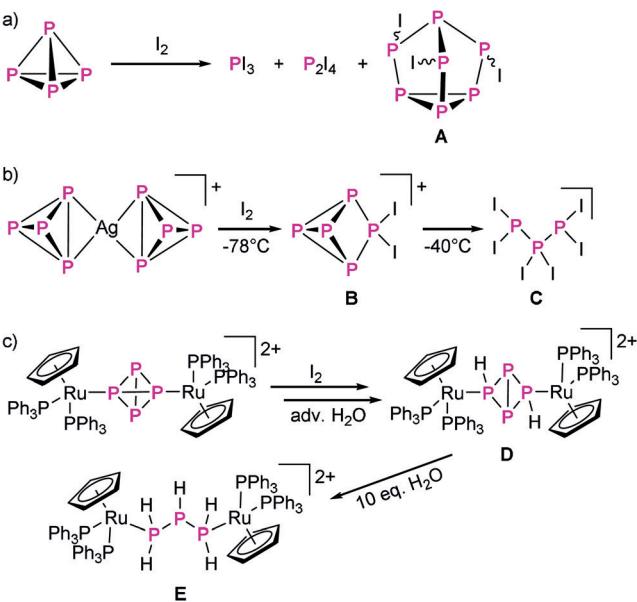
Abstract: In Eintopfsynthesen mit hohen Ausbeuten führten die Reaktionen von $[Cp^*M(\eta^5\text{-}P_5)]$ ($M = \text{Fe}$ (**1**), Ru (**2**)) mit I_2 zur selektiven Bildung von $[Cp^*MP_6I_6]^{2+}$ -Salzen (**3**, **4**). Die Produkte enthalten beispiellose all-*cis* tripodale Triphosphinocyclotriphosphoran-Liganden. Die Iodierung von $[Cp^*\text{Fe}(\eta^5\text{-}As_5)]$ (**6**) ergab, zusätzlich zu $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{2+}$ -Salzen der seltenen $[\text{As}_6I_8]^{2-}$ -*(in 7)* und $[\text{As}_4I_4]^{2-}$ -*(in 8)* Anionen, den ersten dikationischen Fe-As Tripeldecker-Komplex $[(Cp^*\text{Fe})_2(\mu,\eta^{5,5}\text{-}As_5)][\text{As}_6I_8]$ (**9**). Demgegenüber führte die Iodierung von $[Cp^*\text{Ru}(\eta^5\text{-}As_5)]$ (**10**) nicht zur vollständigen Spaltung der $M\text{-As}$ -Bindungen. Stattdessen wurde eine Anzahl zweikerniger Komplexe erhalten; $[(Cp^*\text{Ru})_2(\mu,\eta^{5,5}\text{-}As_5)][\text{As}_6I_8]_{0.5}$ (**11**): repräsentiert den ersten Ru-As₅-Tripeldecker-Komplex, womit die Reihe monokationischer Komplexe $[(Cp^RM)_2(\mu,\eta^{5,5}\text{-}E_5)]^+$ ($M = \text{Fe}, \text{Ru}; E = \text{P}, \text{As}$) vervollständigt wurde; $[(Cp^*\text{Ru})_2\text{As}_8I_6]$ (**12**): kristallisiert als ein razemisches Gemisch beider Enantiomere; während $[(Cp^*\text{Ru})_2\text{As}_4I_4]$ (**13**): als ein symmetrisches und ein asymmetrisches Isomer kristallisiert und ein einzigartiges Tetramer aus $[\text{AsI}]$ -Arseniden-Einheiten als Mitteldeck aufweist.

Einführung

Als Syntheseschritt bei der Darstellung von phosphororganischen Verbindungen ist die Chlorierung von weißem Phosphor (P_4) immer noch ein für die Industrie bedeutsamer Prozess, bei dem PCl_3 oder PCl_5 gebildet und anschließend derivatisiert werden. Die gewünschten Produkte dienen z. B. als Zusatzstoffe in Dünge-, Wasch- und Lebensmitteln.^[1] Erst

kürzlich wurde der detaillierte Mechanismus der vollständigen Iodierung von P_4 zu vier Äquivalenten PI_3 auf Basis von DFT-Rechnungen postuliert und jeder Schritt eher als konzertierte Reaktion denn als Redoxreaktion beschrieben.^[2] Zuvor hatten Tattershall und Kendall Halogenierungen von weißem Phosphor mittels ^{31}P -NMR-Studien der Reaktionsgemische umfassend untersucht.^[3] In den Reaktionen von P_4 mit Br_2 oder I_2 werden, neben größeren Mengen von PX_3 und P_2X_4 , ebenfalls P_4Br_2 und P_7X_3 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ (**A**)) gebildet (Schema 1 a). Im Allgemeinen wurde für $\text{X} = \text{I}$ eher die P_7X_3 -Käfigverbindung gebildet, während die P_4X_2 -Schmetterlingsverbindungen lediglich für $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ detektiert wurden. Allerdings wurden diese Produkte nur spektroskopisch nachgewiesen und ein synthetischer Zugang nicht erhalten.

Darüber hinaus ist Iod nicht nur dafür bekannt, die Umwandlung von weißem zu rotem Phosphor zu beschleunigen, sondern auch zur Transformierung von rotem Phosphor zu seinem schwarzen Allotrop beizutragen.^[4] Sowohl bei der Bildung des P_7I_3 -Käfigs als auch bei den allotropen Umwandlungen von Phosphor müssen neben der Spaltung auch die Rekombination der P-P-Bindungen stattfinden. Daher stellt sich die Frage, ob neuartige Polyphosphorgerüste auch durch Reaktionen von Polyphosphorkomplexen mit I_2 synthetisiert werden können, zumal solche Untersuchungen selten und auf P_4 -Komplexe beschränkt sind. Während die



Schema 1. Ausgewählte Beispiele von Jodierungsreaktionen als Zugang zu neuartigen Polyphosphorgerüsten.

[*] H. Brake, Dr. E. V. Peresypkina, Dr. A. V. Virovets, M. Piesch, L. Zimmermann, C. Klimas, Prof. Dr. M. Scheer
Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg
93040 Regensburg (Deutschland)
E-Mail: manfred.scheer@ur.de
Homepage: <https://www.uni-regensburg.de/chemie-pharmazie/anorganische-chemie-scheer/startseite/index.html>

Prof. Dr. W. Kremer
Institut für Biophysik und Physikalische Biochemie,
Universität Regensburg
93040 Regensburg (Deutschland)
Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter:
<https://doi.org/10.1002/ange.202004812> zu finden.

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.

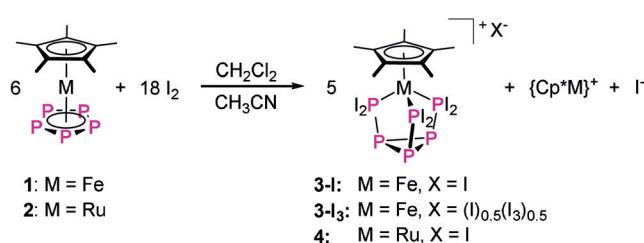
Reaktion von einem $\eta^1\text{-P}_4$ -Komplex mit I_2 vier Äquivalente von PI_3 ergibt, von denen eines am Metall koordiniert bleibt,^[5] gibt die Reaktion von $[\text{Ag}(\eta^2\text{-P}_4)_2][\text{TEF}]$ ($\text{TEF}^- = \text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4^-$) mit I_2 bei -78°C das binäre phosphorreiche Kation $[\text{P}_5\text{I}_2]^+$ (**B**), das oberhalb von -40°C zu P_3I_6^+ (**C**) als erstes subvalentes, binäres P-X-Kation weiterreagiert (Schema 1b).^[6] 2012 berichteten Stoppioni et al. die Synthese eines verbrückenden P_4H_2 -Schmetterlings-Ligandkomplexes **D** aus einem verbrückenden P_4 -Ligandkomplex mittels Reaktion mit I_2 und wenig Wasser. Die weitere Hydrolyse gab unter Freisetzung von Phosphoriger Säure einen verbrückenden P_3H_5 -Liganden in **E** (Schema 1c). Sowohl der P_4H_2 -Schmetterlings- als auch der lineare P_3H_5 -Ligand waren bis zu diesem Zeitpunkt präzedenzlos.^[7] Diese Beispiele belegen eindeutig das Potenzial der Iodierung von P_4 und seinen Komplexen hinsichtlich der Synthese von neuen Polyphosphoreinheiten. Daher stellt sich die Frage, welche interessanten neuen Produkte zu erwarten sind, wenn andere Polypnictogen-Komplexe als P_4 -Komplexe iodiert werden. Zu unserer Überraschung sind solche Untersuchungen bisher völlig unbeachtet geblieben.

Hier berichten wir über die Iodierung der *cyclo-E₅*-Komplexe $[\text{Cp}^*\text{M}(\eta^5\text{-E}_5)]$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$; $\text{E} = \text{P},^{[8]} \text{As}$) und etablieren damit Iodierungsreaktionen als eine generelle Methode in der Polypnictogen-Chemie, um präzedenzlose, E-I enthaltende Käfigverbindungen und Liganden zu synthetisieren.

Ergebnisse und Diskussion

Die Überschichtung einer CH_2Cl_2 -Lösung von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (**1**) mit in CH_3CN gelösten drei Äquivalenten I_2 ergab kleine schwarze Nadeln von $[\text{Cp}^*\text{FeP}_6\text{I}_6]\text{I}$ (**3-I**) und $[\text{Cp}^*\text{FeP}_6\text{I}_6](\text{I}_{0.5}\text{I}_{3.0.5})$ (**3-I₃**) (Schema 2). Durch Trocknen von **3-I₃** oder Gemischen davon wurde I_2 aus den Kristallen verdampft und reines **3-I** in einer Ausbeute von 79 % erhalten. Bei Verwendung eines Überschusses von I_2 (9 Äq.) wird PI_3 und zusätzlich kristallines **3-I₃** erhalten. Analog dazu führte die Überschichtungsreaktion von $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-P}_5)]^{[9]}$ (**2**) mit drei Äquivalenten I_2 zu $[\text{Cp}^*\text{RuP}_6\text{I}_6]\text{I}$ (**4**) in Form metallischer schwarzer Nadeln in einer Ausbeute von 84 % (Schema 2).

Das Schicksal der jeweiligen $\{\text{Cp}^*\text{M}\}$ -Fragmente konnte nicht geklärt werden, auch wenn $[\text{FeCp}^*]_2^+$ im ESI-MS-Spektrum der Mutterlösung der Reaktion mit $\text{M} = \text{Fe}$ detektiert werden konnte. Darüber hinaus ist das Auffangen der $\{\text{Cp}^*\text{M}\}$ -Fragmente durch ein weiteres Äquivalent von



Schema 2. Reaktionen von $[\text{Cp}^*\text{M}(\eta^5\text{-P}_5)]$ ($\text{M} = \text{Fe}$ (**1**), Ru (**2**)) mit I_2 .

$[\text{Cp}^*\text{M}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (**1** oder **2**) zur Bildung der Tripeldecker-Kationen $[(\text{Cp}^*\text{M})_2(\mu,\eta^{5,5}\text{-P}_5)]^+$ denkbar. Tatsächlich wurde im $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Mutterlösung der Reaktion mit $\text{M} = \text{Fe}$ ein Signal bei -18.6 ppm detektiert, das eine Verschiebung ähnlich der anderer bekannter $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_2(\mu,\eta^{5,5}\text{-P}_5)]^+$ -Salze $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_2(\mu,\eta^{5,5}\text{-P}_5)][\text{BF}_4]^{[10]}$ ($\delta_{\text{P}} = -23.0$ ppm; $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu,\eta^{5,5}\text{-P}_5)\text{FeCp}^*][\text{PF}_6]^{[11]}$ ($\delta_{\text{P}} = -15.8$ ppm)) aufwies.

Alternativ kann **3-I** einfacher synthetisiert werden, indem beide vorab gelösten Edukte in CH_2Cl_2 bzw. CH_3CN gerührt werden, wo die $[\text{Cp}^*\text{FeP}_6\text{I}_6]^+$ -Salze (**3**) sofort als ein unlösliches schwarzes mikrokristallines Pulver ausfallen. Nach dem Trocknen wurde dessen Zusammensetzung und Reinheit durch Elementaranalyse bzw. Pulvorröntgenaufnahme bestätigt (Abbildung 1).

Die Molekülstrukturen von **3-I**, **3-I₃** und **4** (Abbildung 2) zeigen jeweils einen tripodalen *cyclo-P₃(PI₂)₃*-Liganden, der an das $\{\text{Cp}^*\text{M}\}$ -Fragment koordiniert und letzteres die drei PI_2 -Gruppen überdacht, wobei der resultierende MP_6 -Kern der Nortricyclan-Struktur von P_7^{3-} ähnelt.^[12] Interessanterweise wurde ein verwandter *cyclo-P₃(P'Bu₂)₃*-Ligand von Fritz et al. beschrieben, der als ein verbrückender Ligand gegenüber zwei Ni-Zentren fungiert.^[13] Allerdings sind die Phosphino-Substituenten in *cyclo-P₃(P'Bu₂)₃* im Gegensatz zu **3** und **4** nicht all-*cis* angeordnet, wodurch sie die Bildung von einkernigen Komplexen verhindern.

Darüber hinaus publizierte Fenske den Cluster $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3\cdot\{(\eta^3\text{-P}_3)\text{Fe}\}\text{P}_6]$, der einen all-*cis* angeordneten *cyclo-P₃(P)₃*-Kern aufweist, allerdings mit überdachenden Cp^*Fe -Einheiten.^[14] Daher stellen die Verbindungen **3** und **4** präzedenzlose Beispiele freier Metall-Nortricyclan-Derivate dar. Die P-P-Bindungslängen in **3-I**, **3-I₃** und **4** sind jeweils im Bereich von P-P-Einfachbindungen (2.22 Å),^[15] wobei die endocyclischen Bindungen mit (2.160(6) Å–2.234(9) Å) etwas kürzer sind als die exocyclischen (2.245(4) Å–2.281(7) Å). Die exocyclischen P-P-Bindungen in **3** und **4** sind ebenfalls länger als die P-P-Bindungen zwischen den basalen und den äquatorialen P-Atomen in C_3 -symmetrischen P_7R_3 -Nortricyclan-Strukturen (2.1709(4)–2.229(1) Å),^[16a,b] aber vergleichbar mit den exocyclischen P-P-Bindungslängen im *cyclo-P₃(P'Bu₂)₃*-Liganden (2.259(1)–2.276(1) Å).^[13d] Während die endocyclischen P-P-Bindungslängen für **3-I** und **4** (2.199(9)–2.234(9) Å) ver-

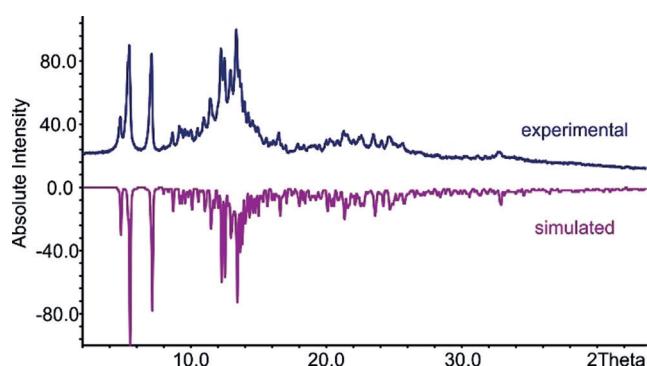


Abbildung 1. Experimentelles (oben) Röntgenpulverdiffraktogramm von ausgefällttem $[\text{Cp}^*\text{FeP}_6\text{I}_6]\text{I}$ (**3-I**) im Vergleich zum Beugungsbild (unten), das aus den Einkristall-Röntgenstruktur-Analysedaten von **3-I** simuliert wurde.

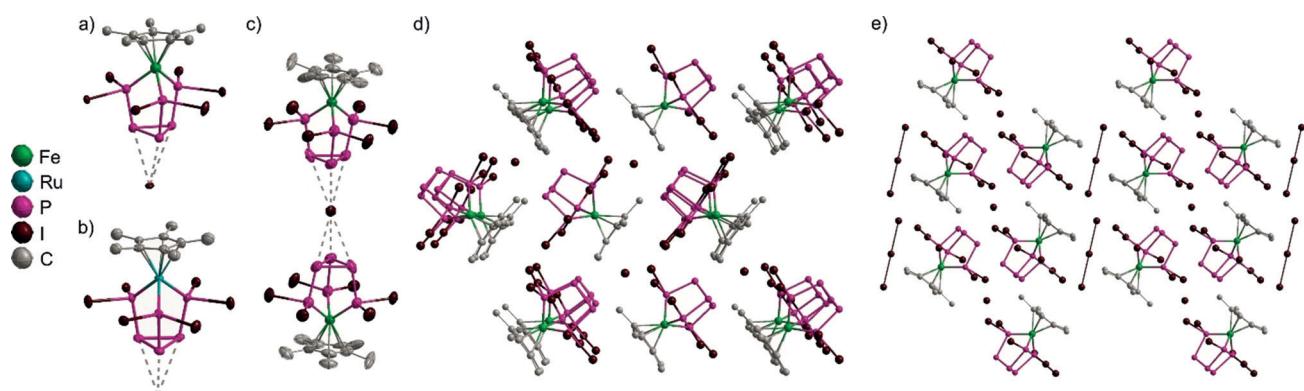


Abbildung 2. Molekülstrukturen mit verkürzten P···I-Kontakten von a) $[Cp^*\text{FeP}_6\text{I}_6]\text{I}$ (3-I); b) $[Cp^*\text{RuP}_6\text{I}_6]\text{I}$ (4); c) $[Cp^*\text{FeP}_6\text{I}_6](\text{I})_{0.5}(\text{I}_3)_{0.5}$ (3-I₃). ADP-Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Kristallpackung in d) $[Cp^*\text{FeP}_6\text{I}_6]\text{I}$ (3-I) und e) $[Cp^*\text{FeP}_6\text{I}_6](\text{I})_{0.5}(\text{I}_3)_{0.5}$ (3-I₃) als Kugel-Stab-Modell mit Blick entlang der kristallographischen b-Achse gezeichnet.^[30]

gleichbar sind mit den Bindungslängen zwischen den basalen P-Atomen von P_7R_3 -Nortricyclan-Strukturen (2.2021(7)–2.244(11) Å)^[16c,d] und mit den endocyclischen P-P-Bindungslängen von *cyclo*- $\text{P}_3(\text{P}'\text{Bu}_2)_3$ (2.199(1)–2.208(1) Å),^[13d] sind zwei der endocyclischen P-P-Bindungslängen von **3-I₃** kürzer (2.160(6), 2.187(7) und 2.210(6) Å). Interessanterweise werden in allen drei Strukturen kurze P···I[−]-Kontakte zwischen den I[−]-Gegenanionen und den P-Atomen der P_3 -Cyclen mit Abständen von 3.395(3) Å bis 3.666(5) Å gefunden, die damit kürzer sind als die Summe der van-der-Waals-Radien (3.78 Å).^[17] Während für **3-I** und **4** die durchschnittlichen Abstände besonders kurz sind, ist der Abstand in **3-I₃** etwas länger und das I[−]-Gegenion wechselwirkt mit den P-Atomen zweier P_3 -Cyclen, im Vergleich zu nur einem wie in **3-I** und **4** (Abbildung 2 a–c). Ähnliche P···I[−]-Abstände (3.426(1) Å) treten ebenfalls bei einem *P*-Iodo-substituierten N-heterocyclischen Phosphan (I-NHP) auf, in dem die P···I-Wechselwirkung als überwiegend ionisch beschrieben wird.^[18] Die beträchtlich verkürzten I[−]···I[−]-spezifischen Wechselwirkungen zwischen dem I[−]-Gegenanion und zwei Iodatomen der PI₂-Liganden zweier verschiedener $[\text{Cp}^*\text{FeP}_6\text{I}_6]^+$ -Kationen (3.3523(9) und 3.535(1) Å (**3-I**); 3.336(2) und 3.508(2) Å (**4**); vgl. Summe der van-der-Waals-Radien 3.96 Å)^[17] führen für **3-I** und **4** zu unterschiedlichen 3D Netzwerken im Festkörper. In ähnlicher Weise partizipieren die $[\text{Cp}^*\text{FeP}_6\text{I}_6]^+$ -Kationen in **3-I₃** an I[−]···I[−]-spezifischen Kontakten von 3.545(1) Å mit endständigen Atomen des I₃[−]-Gegenanions (Abbildung S39–S41, Hintergrundinformationen).

Die Verbindungen **3** und **4** sind in allen handelsüblichen Lösungsmitteln (Pentan, Toluol, CH_2Cl_2 , CH_3CN und THF) unlöslich. Darüber hinaus ist **3** in 1,4-Dioxan, DME, CS_2 und flüssigem SO_2 unlöslich, wohingegen es unter Zersetzung in DMSO, DMF, NMP, HMPA (PI_3 und **1**, detektiert in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren) löslich ist. Versuche, ein lösliches $[\text{Cp}^*\text{FeP}_6\text{I}_6]^+$ -Salz mittels a) Anionenaustausch von **3-I** mit TIEF bzw. b) einer Reaktion von $[\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ ^[19] ($\text{Cp}^{\text{BIG}} = \text{C}_5(p\text{-C}_6\text{H}_4''\text{Bu})_5$) mit I₂ zu erhalten, führten lediglich zur Bildung von PI_3 . All dies lässt darauf schließen, dass das $[\text{Cp}^*\text{FeP}_6\text{I}_6]^+$ -Kation in Lösung instabil ist. Daher wurden Festkörper-MAS- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (MAS = magic angle spinning) für **3** und **4** (Abbildung 3) aufgenommen.

Bei **3** wurden zwei Signale bei chemischen Verschiebungen von ca. +75 ppm (PI_2 -Gruppen) und −60 ppm (P_3 -Cyclus) neben Rotationsseitenbanden (*, ◆) detektiert. Im Ru-Analog **4** sind die entsprechenden Signale leicht hochfeldverschoben (+58 ppm und −67 ppm). Für eine Probe von **4** wurde die Rotations-Frequenz exemplarisch von 11 400 Hz (Abbildung 3d) auf 25 000 Hz (Abbildung 3e) verändert, um eine klare Zuordnung von Signalen vs. Rotationsseitenbanden zu ermöglichen. Weiterhin scheint die Kristallpackung keinen

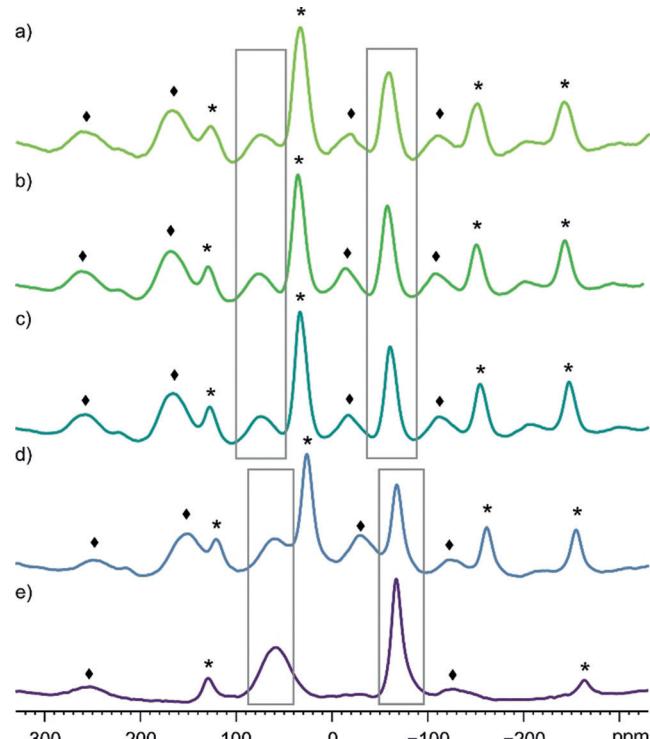


Abbildung 3. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren von a) getrockneten Kristallen von **3-I₃**; b) Pulver von **3-I**; c) nicht getrocknete Kristalle von **3-I₃**; d) Pulver von **4**, alle bei 11 400 Hz MAS-Frequenz aufgezeichnet, und e) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von Pulver von **4** aufgezeichnet bei einer MAS-Frequenz von 25 000 Hz. Rotationssignale sind durch graue Kästen hervorgehoben.

Einfluss auf das $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum zu haben. Während für a) Kristalle von **3-I₃** isoliert und getrocknet wurden und **3-I** ergaben, wurde für b) Pulver von **3-I** verwendet und für c) Kristalle von **3-I₃**, ohne nennenswertes Trocknen isoliert. Nichtsdestotrotz zeigten die resultierenden Spektren keine wesentlichen Unterschiede.

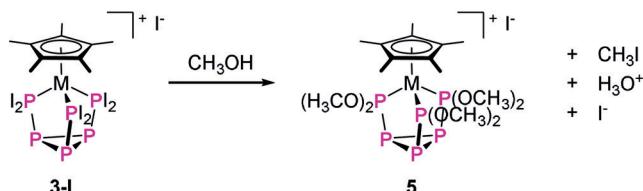
In den Festkörper-EI-MS-Spektren von **3-I** und **4** wurden, neben HI^+ , I^+ , PI_3^{+} und P_2I_4^{+} ; lediglich die entsprechenden Pentaphosphometallocene **1⁺** und **2⁺** sowie I_2^{+} detektiert, was ein weiterer Beleg für die hohe Empfindlichkeit der $[\text{Cp}^*\text{MP}_6\text{I}_6]^{+}$ -Kationen ist.

DFT-Rechnungen der Grenzmolekülorbitale von **3-I** (B3LYP/def2-SVP Niveau der Theorie, Abbildung S51, Hintergrundinformationen) zeigen, dass sowohl HOMO als auch LUMO hauptsächlich auf dem P₆I₆-Liganden lokalisiert sind. Das HOMO zeigt formal eine Linearkombination von p-Orbitalen der Iodsubstituenten, während das LUMO zwischen den P- und I-Atomen (formal σ^*) hauptsächlich einen antibindenden Charakter aufweist. Daher ist ein nucleophiler Angriff auf die P-I-Bindungen denkbar.

Allerdings führten Folgereaktionen von **3-I** zumeist zur Reduktion des $[Cp^*\text{FeP}_6\text{I}_6]^{+}$ -Kations, da in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionen mit KC_8 , $[\text{CoCp}_2]$, NaCp , LiCp^* , LiAlH_4 , NaBH_4 , KH , RLi ($R = \text{Me}, ^\text{o}\text{Bu}, ^\text{t}\text{Bu}$) bzw. $[\text{Cp}^*'_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (**1**) detektiert wurde. Cyclovoltammetrische Messungen im Festkörper bestätigten, dass die Reduktion von **3-I** möglich ist (Abbildung S37, Hintergrundinformationen).

Halogen austauschreaktionen von **3-I** mit KF oder AgF führten zu Disproportionierungen und ergaben **1** und das PF₆⁻-Anion. Interessanterweise ist **3-I** in CH₃OH löslich, obgleich eine Reaktion stattfindet. Das ESI-MS Spektrum der resultierenden Lösung legt die Bildung von [Cp*FeP₆-(OCH₃)₆]I (**5**, Schema 3) nahe, wobei ebenfalls [Cp*FeP₆-(OCH₃)_{6-x}H_x]⁺ (x = 1–3) Fragmente detektiert werden, die Nebenprodukte oder auch Fragmentierungsprodukte von **5** (durch eine Spaltung von 1–3 Molekülen von CH₂O) unter massenspektrometrischen Bedingungen sein könnten. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches (vgl. Schema 3) zeigt zwei Multipletts bei 285 ppm und –152 ppm (Abbildung S34, Hintergrundinformationen). **5** wird schneller gebildet (innerhalb von 30 Minuten anstelle bei Röhren über Nacht), wenn **3-I** mit NaOCH₃ in CH₃OH zur Reaktion gebracht wird, und die anschließende Extraktion mit CH₂Cl₂ ergibt einen farblosen Niederschlag (vermutlich NaI). Leider ist diese Reaktion weniger selektiv und zahlreiche Versuche, **5** zu kristallisieren, schlugen leider fehl.

Nach der Untersuchung der Iodierungsreaktionen von Phaltigen Komplexen stellte sich die Frage, was passieren

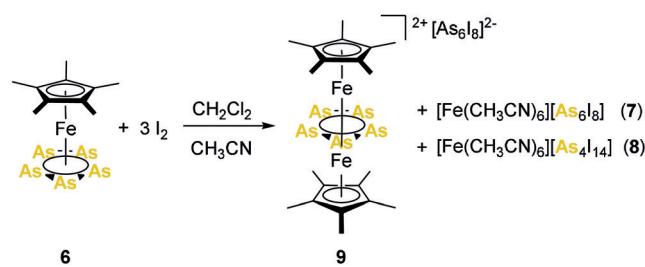


Schema 3. Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{FeP}_6\text{I}_6]\text{I}$ (**3-I**) mit CH_3OH .

würde, wenn stattdessen As-haltige Komplexe verwendet würden. Das schwerere Homolog des Pentaphosphaferrocens, $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]^{[20]}$ (**6**), zeigt ein ähnliches Redoxverhalten im Cyclovoltammogramm, allerdings mit deutlich unterschiedlicher Reaktivität gegenüber KH.^[21] Daher wurde, ähnlich wie bei der Synthese von **3-I**, die Iodierungsreaktion des Arsenanalogs $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]$ (**6**) durchgeführt. Die erhaltenen Einkristalle wurden, als Produkte einer gemeinsamen Kristallisation, mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert und es ergaben sich die Strukturen von $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{As}_6\text{I}_8]$ (**7**, Abbildung S43, Hintergrundinformationen), $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{As}_4\text{I}_{14}]$ (**8**, Abbildung S44, Hintergrundinformationen) und $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_2(\mu,\eta^{5:5}\text{-As}_5)][\text{As}_6\text{I}_8]$ (**9**) (Schema 4).

Während im Zuge der Bildung von **7** und **8** eine vollständige Spaltung der Fe-As-Bindungen stattgefunden haben muss, ist es hervorzuheben, dass **9** das erste Beispiel eines dikationischen Fe-As-Tripeldecker-Komplexes repräsentiert (Abbildung 4).

Die As-As-Bindungslängen innerhalb des 29-VE-Tripeldecker-Dikations von **9** (2.380(5) Å–2.392(6) Å) liegen zwischen einer normalen Einfach- (2.42 Å) und einer Doppelbindung (2.28 Å).^[15] Im Vergleich zu den monokationischen Tripeldecker-Komplexen $[\text{CpFe}(\mu,\eta^{5,5}\text{-As}_5)\text{FeCp}^*][\text{PF}_6]$ ^[20] (av. 2.328 Å) und $[\text{Cp}^{\text{Bn}}\text{Fe}]_2(\mu,\eta^{5,5}\text{-As}_5)[\text{BF}_4]$ ^[22] (av. 2.34 Å) sind die As-As-Bindungen in **9** leicht verlängert. Der Fe···Fe-Abstand in **9** (2.795(4) Å) ist immer noch länger als die Summe der Kovalenzradien (2.64 Å),^[23] aber deutlich kleiner als in den vergleichbaren Monokationen (3.074(3) Å,^[20] 3.125(1) Å und 3.1207(9) Å^[22]), was auf gewisse Fe···Fe-Bindungs-Wechselwirkungen hinweist. Dies wird auch durch einen Wiberg-Bond-Index (WBI) von 0.38 bestätigt. Darüber hinaus wurde ESR-Spektroskopie an Kristallen von **9** durchgeführt, die ein Axialsignal mit *g*-Werten von 1.98691 (*g*(*z*))



Schema 4. Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]$ (**6**) mit I_2 :

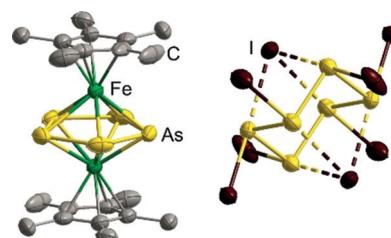
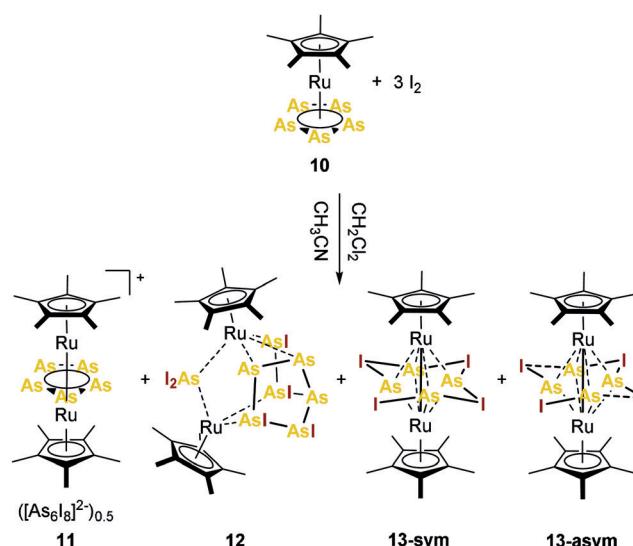


Abbildung 4. Molekülstruktur von **9** (inkl. Gegenion). ADP-Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.^[30]

und 1.93421 (g(x,y)) zeigte, was in etwa einem ungepaarten Elektron entspricht (Abbildung S38, Hintergrundinformationen).

Das $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{2+}$ -Komplexkation wie auch die $[\text{As}_6\text{I}_8]^{2-}$ - und $[\text{As}_4\text{I}_{14}]^{2-}$ -Anionen waren bereits als Salze mit anderen Gegenanionen strukturell charakterisiert worden.^[24] Daher werden die Strukturen von **7** und **8** hier nicht näher diskutiert (für weitere Einzelheiten siehe Hintergrundinformationen). Bemerkenswerterweise wurde $[\text{As}_6\text{I}_8]^{2-}$ bis dato nur durch die Reduktion von AsI_3 synthetisiert (entweder direkt oder über ein anderes As^1 -Iodid-Reagenz).^[24b,d] Daher stellt die Reaktion gemäß Schema 4 die allererste formale Oxidation von $(\text{As}_5)^-$ zu diesem Anion dar. $[\text{As}_4\text{I}_{14}]^{2-}$ wurde zuvor lediglich durch die Reaktion von grauem Arsen mit Phthalonitril bei 493 K in einem Strom von I_2 -Dampf unter sehr harschen Bedingungen synthetisiert.^[24c]

Um während der Iodierung die Spaltung des Arsenliganden vom Metallzentrum zu verhindern, wurde I_2 ebenfalls mit $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-As}_5)]^{[25]} (\mathbf{10}$, Schema 5) zur Reaktion gebracht, wo wiederum drei Produkte gemeinsam auskristallisierten. Deinen Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigt die zweikernigen Ru-As-Komplexe $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu,\eta^{5,5}\text{-As}_5)][\text{As}_6\text{I}_8]_{0.5}$ (**11**), $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_2\text{As}_8\text{I}_6]$ (**12**) und $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_2\text{As}_4\text{I}_4]$ (**13-sym**) (Abbildung 5a–c).



Schema 5. Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-As}_5)]$ (10) mit I_2 .

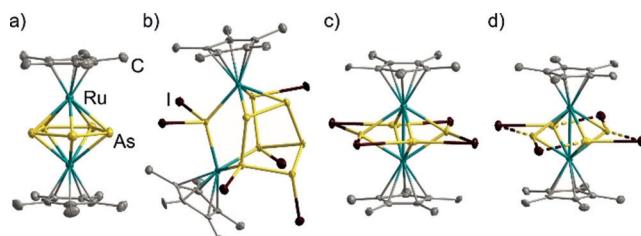


Abbildung 5. Molekülstrukturen von a) Kation von **11**; b) ein Enantiomer von **12**; c) **13-sym** und d) **13-asym**. ADP Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.^[30]

Interessanterweise kristallisierte $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_2\text{As}_4\text{I}_4]$ (**13**) zunächst als ein symmetrischer Komplex (**13-sym**) in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, wobei alle As-I-Abstände annähernd gleich sind (2.9453(6) Å–2.9904(6) Å), was zu einem planaren $\mu,\eta^{4,4}\text{-As}_4\text{I}_4$ -Mitteldeck mit einem vierzackigen Sternstrukturmotiv führt. Diese As_4I_4 -Einheit kann als ein Tetramer aus Iodarseniden-Fragmenten $\{\text{AsI}\}$ angesehen werden. Bisher wurden nur zwei Beispiele berichtet, in denen eine einfach verbrückende $\{\text{AsI}\}$ -Einheit existiert.^[26] Allerdings waren nach zwei bis vier Wochen die Kristalle aller zuvor erwähnten Phasen, die in Mutterlösung gelagert worden waren, verschwunden. Stattdessen kristallisierte eine weitere Phase von **13** in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$, die einen leicht verzerrten As_4I_4 -Liganden im Festkörper aufweist (**13-asym**, Abbildung 5d). In **13-asym** sind die I-Atome einheitlich mehr in Richtung eines As Atoms verschoben und bilden, im Vergleich zu **13-sym**, jeweils eine verkürzte ($d_{\text{As}-\text{I}} = 2.8591(5)$ Å–2.8902(5) Å) und eine verlängerte As-I-Bindung ($d_{\text{As}-\text{I}} = 3.0628(5)$ Å–3.0696(5) Å). Nichtsdestotrotz liegen alle As-I-Abstände dicht bei den Bindungsabständen in anderen As-I-As-Brücken.^[27] Die Ru-Ru-Abstände sind innerhalb des Fehlerbereichs in beiden Isomeren ähnlich und betragen 2.6594(6) Å (**13-sym**) und 2.6595(7) Å (**13-asym**). Sie sind damit kleiner als die Summe der kovalenten Radien (2.92 Å)^[23] und nahe den anderen berichteten Ru-Ru-Bindungen.^[28] Die Ru-As-Abstände (2.4655(6) Å–2.4840(5) Å) befinden sich im Bereich einer Einfachbindung (2.46 Å).^[15] Die As···As-Abstände, die von 2.9411(8) Å bis 2.9558(8) Å reichen, sind kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien (3.70 Å)^[17] und die WBIs von 0.21–0.22 (**13-sym**) und 0.20–0.21 (**13-asym**) legen ebenfalls schwache As···As-Wechselwirkungen nahe. Interessanterweise konnten keine bedeutenden intermolekularen I···I-Wechselwirkungen im Festkörper gefunden werden, weshalb der Strukturunterschied der Isomere nicht darauf zurückgeführt werden kann (Abbildung S50, Hintergrundinformationen).

DFT-Rechnungen wurden zur Bestimmung der energetisch bevorzugten Struktur von **13** durchgeführt. Allerdings ist das Ergebnis der Geometrieoptimierung stark vom verwendeten Funktional abhängig, so dass keine eindeutigen Rückschlüsse gezogen werden können (vgl. Hintergrundinformationen).

Verbindung **11** kristallisiert als rote Stäbe in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und repräsentiert den ersten monokationischen Ru-As₅-Tripeldecker-Komplex, der die Reihe der monokationischen Komplexe $[(\text{Cp}^*\text{R})_2(\mu,\eta^{5,5}\text{-E}_5)]^+$ ($\text{R} = \text{Fe}, \text{Ru}; \text{E} = \text{P}, \text{As}$) komplettiert. Der Ru···Ru-Abstand in **11** (3.3378(9) Å) ist größer als die Summe der kovalenten Radien (2.92 Å)^[23] und ähnlich dem für $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu,\eta^{5,5}\text{-P}_5)]^+$ berichteten Abstand (3.352(1) Å).^[29] Die As-As-Abstände (2.3649(9) Å–2.3830(8) Å) liegen zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung.

Verbindung **12** kristallisiert als ein razemisches Gemisch beider Enantiomere in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und repräsentiert das Nebenprodukt. Sie umfasst zwei separate verbrückende Liganden $\{\text{AsI}_2\}$ und $\{\text{As}_7\text{I}_4\}$. Alle As-I-Bindungslängen (2.5821(9) Å–2.6703(9) Å) liegen im Bereich von As-I-Einfachbindungen (2.54 Å).^[15] Die As-As-Bin-

dungslängen liegen zwischen 2.397(1) Å und 2.481(1) Å und stimmen ebenfalls mit den erwarteten Abständen der Einfachbindung (2.42 Å) überein.^[15] Dies gilt ebenfalls weitgehend für die Ru-As-Bindungen (2.375(1) Å–2.542(1) Å; lit.: 2.46 Å).^[15]

Schlussfolgerungen

Wir konnten zeigen, dass die Iodierung von Polypnictogen-Komplexen eine leistungsfähige Methode zur Synthese neuartiger Polypnictogen-Komplexe darstellt. Die Iodierung von *cyclo*-As₅-Komplexen führt zu zahlreichen neuen Komplexen, von denen ein erster dikationischer Fe-As-Tripeldecker-Komplex charakterisiert werden konnte, was weiteres Potential in der Redoxchemie von Polypnictogen-Komplexen offenbart. Darüber hinaus wurde erstmalig ein monokationischer Ru-As₅-Tripeldecker-Komplex erhalten, womit die Reihe der 30VE-Tripeldecker-Komplexe [(Cp^{RM})₂(μ,η^{5,5}-E₅)]⁺ (M = Fe, Ru; E = P, As) komplettiert wurde. Noch viel bedeutsamer ist aber, dass es ebenfalls möglich war, zwei verschiedene Isomere eines Komplexes mit einem einzügigen Tetramer von verbrückenden Iodarseniden-Liganden strukturell zu charakterisieren. Die Iodierung von homologen *cyclo*-P₅-Komplexen findet selektiv statt und führt in einer Eintopf-Synthese unter hohen Ausbeuten zu präzedenzlosen all-*cis* Triphosphino-Cyclotriphosphan-Komplexen. In zukünftige Untersuchungen werden wir uns auf die Halogenierung anderer Polypnictogen-Komplexe fokussieren und dabei die Anzahl der Heteroatome im Liganden, die Art der Metallzentren, das Halogen und seine Quelle variieren.

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Unterstützung im Rahmen des Projektes Sche384/36-1. H.B. dankt für ein Promotionsstipendium der Studienstiftung des Deutschen Volkes. Teile dieser Untersuchungen (Projekt I-20160654) wurden auf PETRA III bei DESY, einem Mitglied der Helmholtz Gemeinschaft (HGF), durchgeführt. Wir danken Dr. A. Burkhardt für seine Unterstützung beim Einsatz der Beamline P11. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Arsenidene · Iodierung · Oxidation · Polyphosphor-Liganden · Polypnictogen-Komplexe

[1] F. Scalambra, M. Peruzzini, A. Romerosa, in *Adv. Organomet. Chem.*, Bd. 72 (Hrsg.: P. J. Pérez), Academic Press, San Diego, 2019, S. 173–222.

[2] C. Mealli, A. Ienco, M. Peruzzini, G. Manca, *Dalton Trans.* 2018, 47, 394–408.

- [3] B. W. Tattershall, N. L. Kendall, *Polyhedron* 1994, 13, 1517–1521.
- [4] a) R. Boulouch, *Compt. Rend.* 1905, 141, 256–258; b) N. Wiberg, E. Wiberg, A. F. Holleman, *Anorganische Chemie*, Bd. 1, 103. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, 2017, S. 849 und 853;
- [c) S. Lange, P. Schmidt, T. Nilges, *Inorg. Chem.* 2007, 46, 4028–4035; d) Z. Zhang, X. Xin, Q. Yan, Q. Li, Y. Yang, T.-L. Ren, *Sci. China Mater.* 2016, 59, 122–134.
- [5] 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.
- [6] I. Krossing, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2002, 500–512.
- [7] P. Barbaro, C. Bazzicalupi, M. Peruzzini, S. Seniori Costantini, P. Stoppioni, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 8628–8631; *Angew. Chem.* 2012, 124, 8756–8759.
- [8] O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987, 26, 59; *Angew. Chem.* 1987, 99, 59.
- [9] O. J. Scherer, T. Brück, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* 1988, 121, 935–938.
- [10] A. R. Kudinov, D. A. Loginov, P. V. Petrovskii, M. I. Rybinskaya, *Russ. Chem. Bull.* 1998, 47, 1583–1584.
- [11] O. J. Scherer, T. Brück, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* 1989, 122, 2049–2054.
- [12] W. Dahlmann, H. G. Von Schnering, *Naturwissenschaften* 1972, 59, 420.
- [13] a) G. Fritz, T. Vaahs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1987, 553, 85–89; b) G. Fritz, T. Vaahs, H. Fleischer, E. Matern, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1989, 570, 54–66; c) G. Fritz, T. Vaahs, H. Fleischer, E. Matern, *Angew. Chem.* 1989, 101, 324–325; d) H. Krautschäid, E. Matern, J. Olkowska-Oetzel, J. Pikies, G. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2001, 627, 999–1002.
- [14] R. Ahlrichs, D. Fenske, K. Fromm, H. Krautschäid, U. Krautschäid, O. Treutler, *Chem. Eur. J.* 1996, 2, 238–244.
- [15] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* 2009, 15, 12770–12779.
- [16] a) D. Weber, C. Mujica, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1982, 21, 863; *Angew. Chem.* 1982, 94, 868; b) G. Fritz, E. Layher, H. Goessmann, D. Hanke, C. Persau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1991, 594, 36–46; c) K. Schwedtmann, J. Haberstroh, S. Roediger, A. Bauzá, A. Frontera, F. Hennersdorf, J. J. Weigand, *Chem. Sci.* 2019, 10, 6868–6875; d) G. Fritz, K. D. Hoppe, W. Höhne, D. Weber, C. Mujica, V. Manriquez, H. G. v. Schnerring, *J. Organomet. Chem.* 1983, 249, 63–80.
- [17] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* 1964, 68, 441–451.
- [18] S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, Z. Benkö, L. Nyulászi, D. Szieberth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2009, 635, 245–252.
- [19] S. Heinl, G. Balázs, M. Scheer, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2014, 189, 924–932.
- [20] O. J. Scherer, C. Blath, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* 1990, 387, C21–C24.
- [21] M. Schmidt, D. Konieczny, E. V. Peresypkina, A. V. Virovets, G. Balázs, M. Bodensteiner, F. Riedlberger, H. Krauss, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 7307–7311; *Angew. Chem.* 2017, 129, 7413–7417.
- [22] M. Schmidt, A. E. Seitz, M. Eckhardt, G. Balázs, E. V. Peresypkina, A. V. Virovets, F. Riedlberger, M. Bodensteiner, E. M. Zolnhofer, K. Meyer, M. Scheer, *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 13981–13984.
- [23] B. Cordero, V. Gomez, A. E. Platero-Prats, M. Reves, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragan, S. Alvarez, *Dalton Trans.* 2008, 2832–2838.
- [24] a) B. A. Stork-Blaisse, G. C. Verschoor, C. Romers, *Acta Crystallogr. Sect. B* 1972, 28, 2445–2453; b) C. A. Ghilardi, S. Midollini, S. Moneti, A. Orlandini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1241–1242; c) J. Janczak, R. Kubiak, *Acta Crystallogr. Sect. C* 2003, 59, m70–m72; d) B. D. Ellis, C. L. B. Macdonald, *Inorg. Chem.* 2004, 43, 5981–5986.

- [25] O. J. Scherer, C. Blath, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 409, C15–C18.
- [26] a) A. Strube, G. Huttner, L. Zsolnai, W. Imhof, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 399, 281–290; b) I. Y. Ilyin, S. N. Konchenko, N. A. Pushkarevsky, *J. Cluster Sci.* **2015**, 26, 257–268.
- [27] Eine Recherche in der Cambridge Crystal Structure Database (CCSD), Version 5.40 update 3, 08/2019, ergab 19 As-I-As verbrückende Verbindungen mit einem mittleren As-I-Abstand von 3.043 Å (Median 3.077 Å).
- [28] a) H. Brunner, B. Nuber, L. Poll, G. Roidl, J. Wachter, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 57–61; b) D. Carmichael, F. Mathey, L. Ricard, N. Seeboth, *Chem. Commun.* **2002**, 2976–2977; c) X. Zhang, Q. Guo, Y. Zhang, Y. Zhang, W. Zheng, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 13332–13336.
- [29] A. R. Kudinov, D. A. Loginov, Z. A. Starikova, P. V. Petrovskii, M. Corsini, P. Zanello, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3018–3027.
- [30] Die Hinterlegungsnummern CCDC-1985266 (für **3-I**), CCDC-1985259 (für **3-I₃**), CCDC-1985265 (für **4**), CCDC-1985257 (für **7**), CCDC-1985262 (für **8**), CCDC-1985261 (für **9**), CCDC-1985263 (für **11**), CCDC-1985260 (für **12**), CCDC-1985258 (für **13-sym**) und CCDC-1985264 (für **13-asymp**) erlauben Zugriff auf die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Access-Structures-Service des Cambridge Crystallographic Data Centre und des Fachinformationszentrums Karlsruhe erhältlich: www.ccdc.cam.ac.uk/structures.

Manuskript erhalten: 2. April 2020

Veränderte Fassung erhalten: 26. Mai 2020

Akzeptierte Fassung online: 28. Mai 2020

Endgültige Fassung online: 9. Juli 2020