

Element-Element-Bindungsbildung durch Oxidation und Reduktion

Martin Piesch, Christian Graßl und Manfred Scheer*

Professor Herbert W. Roesky zum 85. Geburtstag gewidmet

Abstract: Die Redoxchemie von $[(Cp''Co)_2(\mu,\eta^2:\eta^2-E_2)_2] (E=P (\mathbf{1}), As (\mathbf{2}); Cp''=1,2,4\text{-Tritertbutyl-cyclopentadienyl})$ wurde untersucht. Beide Verbindungen können jeweils zweimal oxidiert bzw. reduziert werden. Auf diese Weise wurden die monokationischen Verbindungen $[(Cp''Co)_2(\mu,\eta^4:\eta^4-E_4)][X] (E=P, X=BF_4 (\mathbf{3}\mathbf{a}), [FAI] (\mathbf{3}\mathbf{b}), E=As, X=BF_4 (\mathbf{4}\mathbf{a}), [FAI] (\mathbf{4}\mathbf{b}))$, die dikationischen Verbindungen $[(Cp''Co)_2(\mu,\eta^4:\eta^4-E_4)][TEF]_2 (E=P (\mathbf{5}), As (\mathbf{6}))$ und die monoanionischen Verbindungen $[K(18\text{-c-6})(dme)_2][(Cp''Co)_2(\mu,\eta^4:\eta^4-E_4)] (E=P (\mathbf{7}), As (\mathbf{8}))$ isoliert. Eine weitere Reduktion von $\mathbf{7}$ führt zum dianionischen Komplex $[K(18\text{-c-6})(dme)_2][K(18\text{-c-6})][[(Cp''Co)_2(\mu,\eta^3:\eta^3-P_4)] (\mathbf{9})$, in dem sich der cyclo-P₄-Ligand zu einem ketten-artigen P₄-Liganden umlagert. Die weitere Reduktion von $\mathbf{8}$ lässt sich mittels eines Kaliumüberschusses unter Bildung von $[K(dme)_4][(Cp''Co)_2(\mu,\eta^3:\eta^3-As_3)] (\mathbf{10})$ und der Eliminierung einer As₃-Einheit erreichen. $\mathbf{10}$ stellt das erste Beispiel eines in einem Tripeldecker-Komplex enthaltenen allylischen As₃-Liganden dar.

Einleitung

Sowohl Oxidationen als auch Reduktionen wurden vielfach für die Bildung von Element-Element-Bindungen oder für deren Spaltungen eingesetzt. So können beispielsweise die elementaren Modifikationen des Schwefels (S₈), des Phosphors (P₄ oder des roten Phosphors) oder des grauen Arsen leicht in Reduktionsreaktionen mittels Bindungsspaltungen zu den entsprechenden S₆²⁻, P³⁻ bzw. As³⁻-Einheiten abgebaut werden.^[1] Andererseits führen Oxidationen im Allgemeinen zu Bindungsknüpfungen. Im Falle von S₈ wird eine neue S-S-Bindung durch die Oxidation zu S₈²⁺ gebildet, während für die Oxidation von weißem Phosphor eine zusätzliche Aggregation unter Bildung einer P₉⁺-Einheit stattfindet.^[2] Eine ähnliche Reaktivität lässt sich bei cycli-

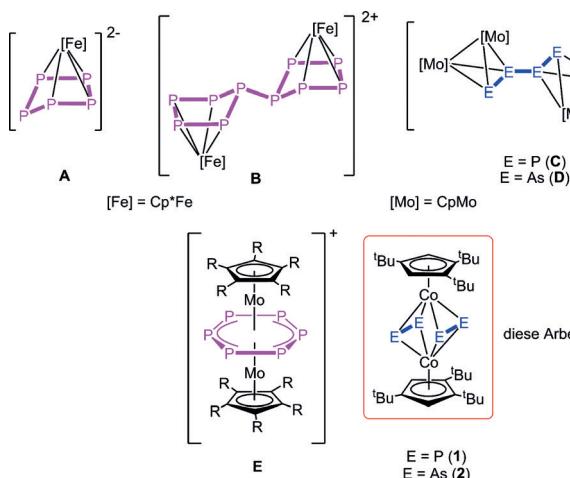
schen Phosphinen^[3a,b] oder Arsenen wie beispielsweise 'Bu₄E₄ (E=P, As) beobachten. Beide Verbindungen können unter Verwendung von elementarem Kalium zu E₂-Fragmenten reduziert bzw. abgebaut werden.^[3c,d] Während dieses Verhalten insbesondere für gesättigte Hauptgruppenelement-Verbindungen gilt, die freie Elektronenpaare enthalten, ist die Situation bei ungesättigten Spezies anders. In diesem Fall führt die Reduktion im Allgemeinen zur Besetzung von π^* -Orbitalen und zur Bildung von Radikal-Anionen, die zu Bindungsbildung führen können.^[4] Beispielsweise bilden Phosphinine,^[4a] Diborylverbindungen^[4b] und (TPB)Cu⁺ (TPB = tris[2-(Diisopropylphosphino)phenyl]boran)^[4c] durch Reduktion neue formale Ein-Elektronen-Bindungen (P···P, B···B und Cu···B). Polyniktogen-Liganden in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen weisen ebenfalls eine interessante Redoxchemie auf. Die Redoxchemie von Pentaphosphaferrocen [Cp*Fe(η^5 -P₅)]^[5] (Cp* = Pentamethyl-cyclopentadienyl) wurde zunächst spektroelektrochemisch von Winter und Geiger^[6] und experimentell von unserer Gruppe untersucht, und konnten ein Oxidations- sowie zwei Reduktionsprodukte erhalten werden.^[7] In Abhängigkeit vom Reduktionsmittel können ein oder zwei Elektronen auf [Cp*Fe(η^5 -P₅)] übertragen werden. Bei Verwendung von Kaliumhydrid kam es zu einer Ein-Elektronen-Übertragung, die zu einem Intermediat [Cp*FeP₅]⁻ führte, das zu dem Zweikernkomplex $[(Cp^*Fe)_2(\mu,\eta^4:\eta^4-P_{10})]^{2-}$ dimerisierte. Wurde ein Überschuss an elementarem Kalium verwendet, führte die Reaktion zur dianionischen Spezies [Cp*Fe(η^4 -P₅)]²⁻ (**A**, Schema 1). Wurde hingegen Thianthrenium-Hexafluoroantimonat als starkes Oxidationsmittel verwendet, so wurde die Zweikernverbindung $[(Cp^*Fe)_2(\mu,\eta^4:\eta^4-P_{10})]^{2+}$ (**B**) erhalten. In diesen Reaktionen reagiert der Polyphosphorligand in [Cp*Fe(η^5 -P₅)] auf die Aufnahme oder Abgabe eines Elektrons entweder mit der Faltung des P₅-Rings oder mit der Bildung einer neuen exocyclischen P-P-Bindung.^[7] Die Redoxchemie der analogen Arsenverbindung [Cp*Fe(η^5 -As₅)] führt im Falle einer Reduktion zu einem Gemisch anionischer Spezies, die As₄⁻, As₁₀⁻, As₁₄⁻ und As₁₈⁻-Liganden enthalten, während alle Versuche in Richtung einer Oxidation bisher fehlgeschlagen sind.^[8] Ein ähnliches Verhalten, einschließlich der Bildung exocyclischer E-E-Bindungen bei der Oxidation, wurde für die Komplexe $[(CpMo(CO)_2)_2(\mu,\eta^2:\eta^2-E_2)]$ (E=P-Bi) berichtet, was für E=P, As zur Bildung der Komplexe **C** und **D** (Schema 1) führte.^[9]

Nicht nur Sandwich-Komplexe mit einem E_n-Liganden als Enddeck zeigen eine aufschlussreiche Redoxchemie, sondern auch homometallische Tripeldecker-Komplexe mit dem entsprechenden E_n-Liganden als Mitteldeck. Beispielsweise kann $[(Cp^RMo)_2(\mu,\eta^6:\eta^6-P_6)]$ leicht zu $[(Cp^RMo)_2(\mu,\eta^6:\eta^6-P_6)]^+$ (**E**) oxidiert werden und behält dabei im Festkörper

[*] M. Sc. M. Piesch, Dr. C. Graßl, 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/](https://www.uni-regensburg.de/chemie-pharmazie/anorganische-chemie-scheer/)

 Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter: <https://doi.org/10.1002/ange.201916622> 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.



Schema 1. Ausgewählte Beispiele von reduzierten und oxidierten Polypyridine-Ligandkomplexen.

seine anfängliche Tripeldecker-Geometrie bei, während der *cyclo*-P₆-Ligand in **E** dazu neigt, sich etwas in bis-allylischer Weise zu verformen.^[10] Daher haben Oxidationen, verglichen mit den üblichen Polypyridine-Komplexen, hier den gegensätzlichen Effekt, nämlich die P-P-Bindungen zu verlängern, aber auch die Mo-Mo-Bindungen zu verkürzen.

Die Diversität der bei der Oxidation und/oder Reduktion der Polypyridine-(E_n)-Ligandkomplexe auftretenden strukturellen Veränderungen veranlasste uns, E_n-Ligandkomplexe zu verwenden, die die Eigenschaften von Tripeldecker-Komplexen und separaten E_n-Einheiten in sich vereinen. Unser Interesse richtete sich darauf, zu untersuchen, ob ihr Redoxverhalten dem herkömmlichen Pfad (Oxidation: Bildung einer Bindung; Reduktion: Spaltung einer Bindung) folgt oder ob sich alternative Wege zu neuartigen und strukturell beispiellosen Produkten eröffnen. Daher entschieden wir uns, die Redoxchemie der Cobaltkomplexe $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^2:\eta^2-\text{E}_2)_2]$ (E = P (**1**), As (**2**); Cp'' = 1,2,4-Tri-tertbutyl-cyclopentadienyl) zu untersuchen, die mittels der Reaktion des Toluol-Komplexes $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^4:\eta^4-\text{C}_7\text{H}_8)]$ mit weißem Phosphor oder gelbem Arsen im Gramm-Maßstab leicht zugänglich sind.^[11]

Ergebnisse und Diskussion

Um einen ersten Einblick in ihre Redox-Eigenschaften zu erhalten, wurden die Grenzorbitale von **1** und **2** berechnet (Abbildung 1). Das HOMO weist einen bindenden Charakter innerhalb der E₂-Einheiten und einen antibindenden Charakter zwischen diesen auf. Aufgrund dessen induziert die durch eine Oxidation hervorgerufene Elektronenabstraktion wahrscheinlich eine Cyclisierung, während sich der E-E-Abstand der ehemaligen E₂-Einheit verlängert. Beim LUMO, bei dem es sich um eine Linearkombination von π^* -Orbitalen der E₂-Einheiten handelt, verhält es sich eher umgekehrt. Das LUMO weist einen bindenden Charakter zwischen den beiden separaten E₂-Einheiten und einen antibindenden Charakter innerhalb der E₂-Einheiten auf. Deshalb ist anzu-

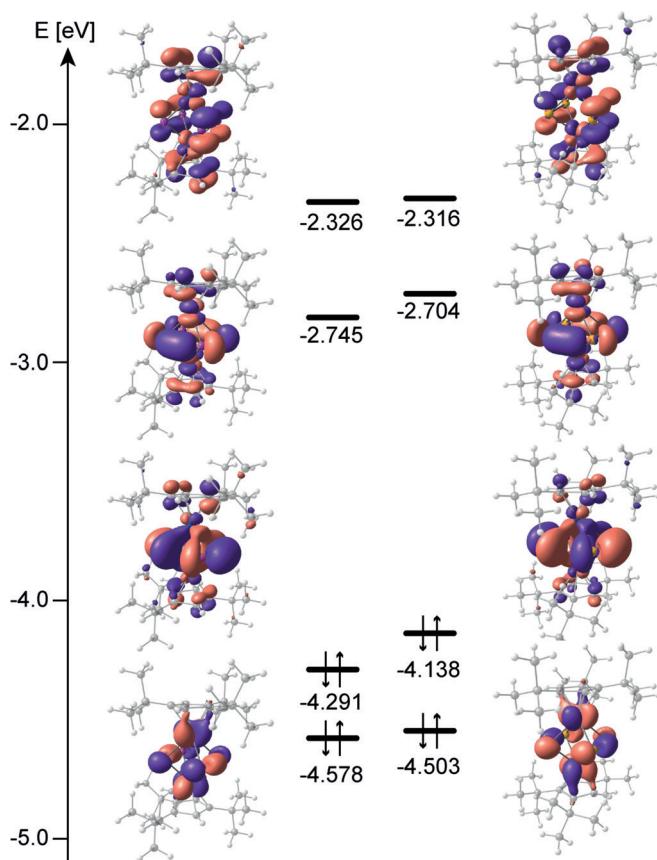


Abbildung 1. Grenzorbitale von **1** (links) und **2** (rechts), berechnet auf dem BP86/def2-TZVP-Niveau.

nehmen, dass die Besetzung dieses Orbitals durch Zugabe von Elektronen infolge einer Reduktion eine Cyclisierung zur Bildung eines E₄-Liganden induziert, während sich die Bindung innerhalb jeder E₂-Einheit verlängern sollte.

Um einen Überblick zu erhalten, wie Redoxprozesse ablaufen, wurden cyclovoltammetrische Messungen in unterschiedlichen Lösungsmitteln durchgeführt. Dabei fanden wir heraus, dass die Art der Redoxprozesse in starkem Maße von dem verwendeten Lösungsmittel abhängt. Im Fall von **1** liegen zwei reversible Redoxprozesse in CH₂Cl₂ bei -367 und +351 mV und eine höchstwahrscheinlich irreversible Reduktion bei circa -2350 mV vor (gegenüber [Cp₂Fe]/[Cp₂Fe]⁺). Verwendet man stattdessen THF als Lösungsmittel, lassen sich nur eine reversible Oxidation bei -336 mV und eine reversible Reduktion bei -2304 mV beobachten (Abbildung 2). Das Cyclovoltammogramm von **2** in DME weist zwei reversible Redoxprozesse bei -463 und +8 mV sowie zwei reversible Reduktionen bei -2144 und -2644 mV gegenüber [Cp₂Fe]/[Cp₂Fe]⁺ auf (vgl. Abbildung 3).

Mit Blick auf die chemische Oxidation wählten wir aufgrund der eher niedrigen Oxidationspotentiale von **1** und **2** Ag⁺ als geeignetes Redoxmittel aus.^[12]

Beide Verbindungen können mittels eines Äquivalents eines Ag⁺-Salzes, das über ein schwach koordinierendes Anion [X] (X = BF₄⁻ oder [FAI]⁻, [FAI]⁻ = ([FAI]{OC₆F₁₀⁻(C₆F₅)₃})₃)) verfügt, oxidiert werden, was zu den isostrukturellen Verbindungen $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^4:\eta^4-\text{E}_4)][\text{X}]$ (E = P, X =

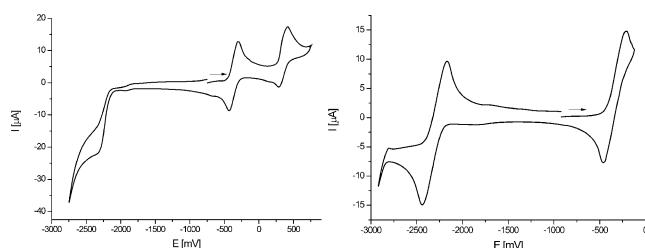


Abbildung 2. Cyclovoltammogramme von **1** in CH_2Cl_2 (links) und in THF (rechts) gegenüber $[\text{Cp}_2\text{Fe}]/[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+$ (Elektrolyt: ${}^{\text{t}}\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, Scan-Rate: 100 mVs^{-1} , Temperatur: RT).

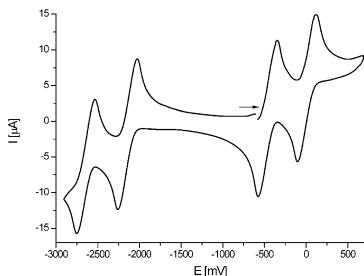
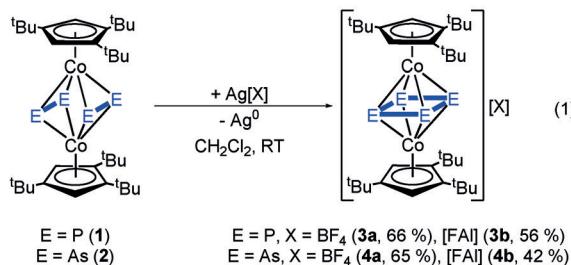


Abbildung 3. Cyclovoltammogramm von **2** in DME gegenüber $[\text{Cp}_2\text{Fe}]/[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+$ (Elektrolyt: ${}^{\text{t}}\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, Scan-Rate: 100 mVs^{-1} , Temperatur: RT).

BF_4 (**3a**) (66 %), $[\text{FAI}]$ (**3b**) (56 %), $\text{E} = \text{As}$, $\text{X} = \text{BF}_4$ (**4a**) (65 %), $[\text{FAI}]$ (**4b**) (42 %) [Gl. (1)] führt, in denen zwei neue E-E-Bindungen gebildet werden und so ein neuartiger Tripeldecker-Sandwichkomplex mit einem Cyclobutadien-ähnlichen formalen E_4^{3-} -Mitteldeck erhalten wird.

Für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden bei -30°C von konzentrierten Lösungen



in CH_2Cl_2 , erhalten, die mit Pentan (**3b**, **4a**, **4b**) oder Hexan (**3a**) überschichtet wurden. Da die Verbindungen **3a/3b** und **4a/4b** isostrukturell sind und sich lediglich hinsichtlich des verwendeten Anions unterscheiden, werden in Abbildung 4 nur die Strukturen von **3a** und **4a** im Festkörper dargestellt.

Diese Strukturen zeigen Tripeldecker-Komplexe mit *cyclo*- E_4 -Liganden, die im $\eta^4\text{:}\eta^4$ -Modus an zwei $\{\text{Cp}''\text{Co}\}$ -Fragmenten koordinieren. Die Geometrie des *cyclo*- E_4 -Liganden ist leicht verzerrt und variiert in allen Verbindungen geringfügig. Im Falle von **3a** und **4a** handelt es sich um rechteckige *cyclo*- E_4 -Liganden mit zwei kürzeren E-E-Bindungen (P1–P2 2.1860(9), P2–P3 2.1837(8), As1–As2/As3–As4 2.3882(2) Å) und zwei längeren E-E-Bindungen (P1–P4 2.3022(8), P2–P3

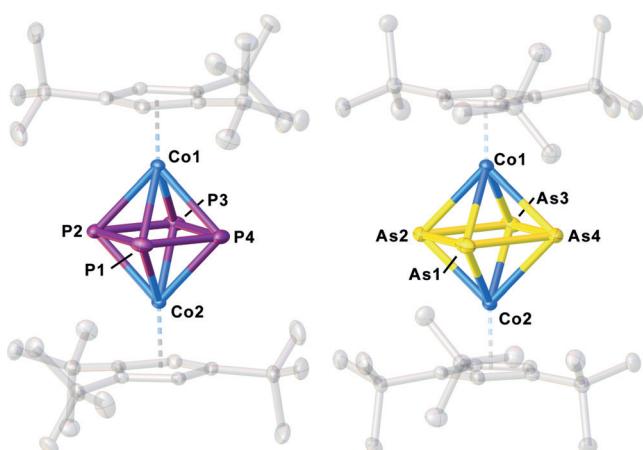


Abbildung 4. Struktur der Kationen in **3a** (links) und **4a** (rechts) im Festkörper. Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit. H-Atome, Anionen und Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

2.2960(8), As1–As4/As2–As3 2.5198(2) Å), die mutmaßlich als Cyclobutadien-ähnliche Einheiten betrachtet werden können. In **3b** ist der E_4 -Ligand trapezoidförmig und besitzt drei kürzere P-P-Bindungen (P1–P2 2.2205(6), P2–P3 2.2358(6), P3–P4 2.2069(7) Å) sowie eine längere (P1–P4 2.3139(6) Å). In **4b** ist der As_4 -Ligand mit Besetzungen von 5, 25 und 70 % über drei Positionen fehlgeordnet, was eine präzise Beschreibung der As_4 -Einheit erschwert.

Die DFT-Optimierung der Geometrien von **3a** und **3b** (BP86/def2-TZVP-Niveau; **3a**^c, **3b**^c) zeigt einen rechteckigen E_4 -Liganden für **3a** (ähnlich dem in der Kristallstruktur beobachteten) und einen trapezoidförmigen Liganden für **3b**, der stärker aufgeweitet ist (2.5133 Å; optimierte Geometrie von **3b**^c) als in **3b** gefunden (2.3139(6) Å; experimentell ermittelte Struktur von **3b**). Beide Geometrieeoptimierungen gingen von den aus der Röntgenstruktur erhaltenen Atomkoordinaten aus. Geht man hingegen von einem symmetrischen *cyclo*- P_4 -Liganden aus, so wird diese Geometrie in der optimierten Struktur von **3a**^c beibehalten, genauso wie für den letztendlich trapezoidförmigen Liganden in **3b**^c. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Isomeren beträgt lediglich 3 kJ mol^{-1} , wobei das Trapezoid begünstigt ist. Beide Geometrien stellen Minima auf der Potentialhyperfläche dar (siehe Hintergrundinformationen). Die Strukturunterschiede zwischen **3a** und **3b** können Packungseffekten zugeschrieben werden, da sich die Größe des Gegenions deutlich unterscheidet. DFT-Rechnungen weisen auf ein ähnliches Verhalten für die Arsenverbindungen **4a** und **4b** hin. Die Bildung einer P-P-Bindung und eines trapezoidförmigen Liganden erinnert an die Koordination von **1** an $\{\text{W}(\text{CO})_5\}$ -Fragmenten, was zu $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^4\text{:}\eta^4\text{:}\eta^1\text{-P}_4)\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ führt.^[13] Allerdings sind in diesem Komplex die P1–P2- und P3–P4-Abstände deutlich kürzer (2.070(8) und 2.093(9) Å), der P2–P3-Abstand ist fast gleich (2.276(8) Å) und der P1–P4-Abstand ist länger (2.962(8) Å) als die entsprechenden Abstände in **3b**. Eine analoge As-Verbindung ist nicht bekannt. Die Verbindungen **3a/3b** und **4a/4b** sind paramagnetisch. Die ¹H-NMR-Spektren in Lösung bei Raumtemperatur weisen stark

verschobene breite Signale für die Cp'' -Liganden auf. Die EPR-Spektren (im Festkörper und in gefrorener Lösung bei 77 K) zeigen eine isotrope Resonanz, wobei die g_{iso} -Werte auf jeweils ein ungepaartes Elektron hinweisen (77 K, Festkörper: **3a**: $g_{\text{iso}} = 2.037$, **3b**: $g_{\text{iso}} = 2.024$, **4a**: $g_{\text{iso}} = 2.121$, **4b**: $g_{\text{iso}} = 2.094$; siehe Hintergrundinformationen). Die Evans-NMR-Spektren zeigen effektive magnetische Momente von $1.23 \mu_{\text{B}}$ für **3b** und $2.01 \mu_{\text{B}}$ für **4b**, was jeweils etwa einem ungepaarten Elektron entspricht.

Die Pniktogenliganden in den Edukten **1** und **2** lassen sich als separate E_2^{2-} -Einheiten beschreiben (wenn man Co^{III} als Oxidationsstufe annimmt). Mittels Oxidation wird ein Elektron herausgelöst und formal ein *cyclo*- E_4^{3-} -Ligand gebildet. Das SOMO (**3a**: $\alpha = 188$, **4a**: $\alpha = 224$, siehe Hintergrundinformationen) zeigt, dass das ungepaarte Elektron vorwiegend am E_4^{3-} -Liganden lokalisiert ist (Elektronendichte innerhalb der kurzen E-E-Bindungen und zwischen diesen mit geringen Anteilen der Co-Atome, siehe Hintergrundinformationen). Die Spindichte ist gleichmäßig über alle E- und Co-Atome verteilt, und das Fehlen einer Hyperfein-Kopplung zum Co in den EPR-Spektren weist ebenfalls auf das Vorhandensein eines formalen *cyclo*- E_4^{3-} -Liganden hin. In gleicher Weise unterstreicht die Abnahme der formalen Ladungen des E_4 -Liganden (Mulliken-Ladungen, siehe Hintergrundinformationen) im Vergleich zu den Ausgangskomplexen diese Beschreibung. Allerdings ist zu beachten, dass diese Beschreibung von **3a** und **4a** lediglich einen Formalismus darstellt, während die Elektronendichte in den SOMOs auch über beide Co-Atome und die Cp'' -Liganden verteilt ist; außerdem ist der kovalente Charakter der Bindung zwischen dem E_4 -Liganden und dem Metall zu berücksichtigen.

Durch Reaktion von **1** und **2** mit Ag[TEF] ($[\text{TEF}] = [\text{Al-OC}(\text{CF}_3)_3]_4$) werden die dikanionischen Verbindungen $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^4:\eta^4\text{-E}_4)][\text{TEF}]_2$ ($\text{E} = \text{P}$ (**5**), As (**6**)) in kristallinen Ausbeuten von 68 bzw. 69 % erhalten [Gl. (2)], welche nun *cyclo*- E_4^{2-} -Mitteldecks mit vier äquivalenten Bindungen repräsentieren. Die Strukturen von **5** und **6** im Festkörper (Abbildung 5) weisen Tripeldecker-Komplexe mit einem *cyclo*- E_4 -Liganden als Mitteldeck auf. In **5** ist die P_4 -Einheit planar mit sehr ähnlichen P-P-Abständen (2.236(2) und 2.239(2) Å), die Einfachbindungen repräsentieren, was durch die Wiberg-Bindungsindizes (WBI) von 0.92 bestätigt wird.^[14] Die P-P-Bindungslängen in **5** sind länger als in den Komplexen mit einem *cyclo*- P_4 -Liganden als Enddeck wie in $[\text{Cp}''\text{Co}(\eta^4\text{-P}_4)]$ (2.1557(18)–2.1699(14) Å).^[15] Im Gegensatz zu **5** ist der *cyclo*- As_4 -Ligand in **6** leicht gefaltet (Faltungswinkel 3°). Die As-As-Bindungslängen liegen zwischen 2.4355(9) und 2.4759(9) Å und damit im Bereich von Einfachbindungen, was durch die WBIs zwischen 0.80 und 0.93 bestätigt wird (die DFT-optimierte Geometrie weist auf einen trapezoidförmigen As_4 -Liganden mit einem Faltungswinkel von 6.4° hin).^[14] Die As-As-Abstände sind ebenfalls länger als in den Komplexen mit einem *cyclo*- As_4 -Liganden als Enddeck wie beispielsweise $[\text{Cp}^*\text{Nb}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-As}_4)]$ (2.345(4)–2.409(4) Å).^[16] Das Strukturmotiv des Dikations erinnert an die $\text{Cp}^{\text{Bu}}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu})$ -substituierte Verbindung $[(\text{Cp}^{\text{Bu}}\text{Co})_2(\mu,\eta^4:\eta^4\text{-As}_4)][\text{Co}_3\text{Cl}_8(\text{thf})_2]$, die allerdings ausgehend von $\text{As}_7(\text{SiMe}_3)_3$ als As-Quelle erhalten wurde.^[17] Dieser Komplex zeigt As-As-Abstände von 2.4552(10) und 2.4680-

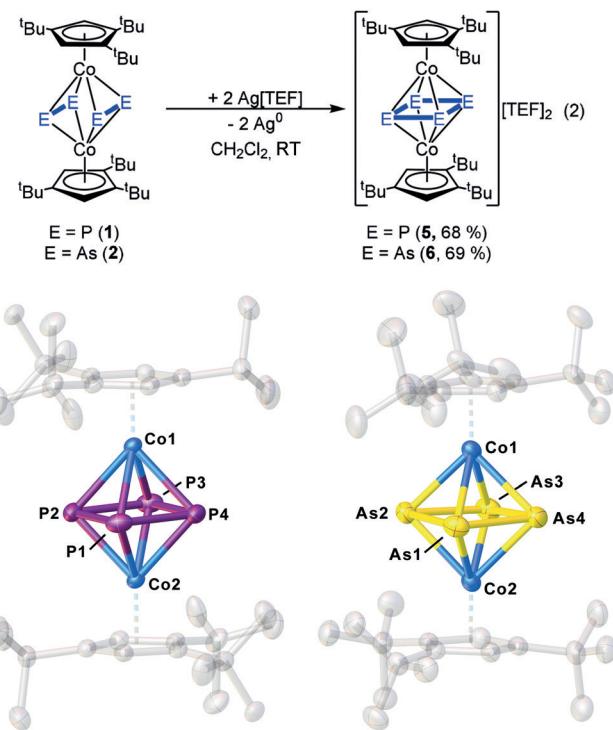


Abbildung 5. Struktur der Dikationen in **5** (links) und **6** (rechts) im Festkörper. Thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. H-Atome, Anionen und Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

(11) Å). Im ^1H -NMR-Spektrum von **5** lassen sich für die 'Bu-Gruppen des Cp'' -Liganden zwei breite Singulets detektieren, die bei $\delta = 1.82$ und 1.71 ppm zentriert sind, jedoch keine Signale für die H-Atome, die am Cp-Ring binden, was auf einen dynamischen Prozess in Lösung hinweist. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur zeigt ein breites Singulett bei $\delta = 494.0$ ppm ($\omega_{1/2} = 4000$ Hz). Beim Abkühlen auf -80°C verbreitern sich die Signale in den ^1H -NMR-Spektren weiter, eine Resonanz für die Cp-bindenden H-Atome ist jedoch immer noch nicht detektierbar. Das Signal in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren verbreitert sich ebenfalls und verschwindet schließlich ganz. Beim Erwärmen einer NMR-Probe von **5** in *o*-Difluorbenzol (C_6D_6 -Kapillare) auf 80°C verändern sich die Signale in den ^1H -NMR-Spektren nicht. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lässt sich ein Singulett beobachten, dessen Intensität bei 80°C abnimmt. Im ^1H -NMR-Spektrum von **6** können drei Singulets bei $\delta = 6.50$, 1.66 und 1.50 ppm detektiert werden, wobei das Signal für die an Cp gebundenen H-Atome (6.50 ppm) im Vergleich zum Ausgangsstoff um circa 2 ppm ins Tieffeld verschoben ist. Sowohl **5** als auch **6** zeigen kein EPR-Signal.

Die Abgabe eines weiteren Elektrons des E_4^{3-} -Liganden in **3** und **4** durch Oxidation führt zu einer Änderung in der Geometrie und der Ligand kann nunmehr als eine *cyclo*- E_4^{2-} -Einheit beschrieben werden. Identische P-P-Bindungen im vollständig planaren Mitteldeck in **5** zeigen das Vorhandensein eines aromatischen P_4^{2-} -Liganden. Das HOMO von **5** weist darauf hin, dass die Elektronendichte gleichmäßig

zwischen allen P-Atomen (was vier äquivalente Bindungen nahelegt) sowie auf beiden Co-Atomen (in Form eines d-Orbitals, siehe Hintergrundinformationen) verteilt ist. Im Fall von **6** ist der As_4^{2-} -Ligand nicht vollständig planar und die As-As-Abstände unterscheiden sich leicht voneinander. Die optimierte Geometrie zeigt einen trapezoidförmigen Liganden, dessen eine Seite stärker geöffnet ist, als es die Struktur im Festkörper vermuten lässt. Daher weist das HOMO Elektronendichte innerhalb der drei kürzeren As-As-Bindungen und lokalisiert an den Co-Atomen (d-Orbitale) auf. Da die formalen Ladungen (Mulliken-Ladungen, siehe Hintergrundinformationen) des E_4 -Liganden in **5** und **6** im Vergleich zu den Monokationen und bezogen auf **1** und **2** weiter abnehmen, scheint die formale Beschreibung des Liganden als E_4^{2-} angemessen.

Alle erwähnten Oxidationen von **1** und **2** sind vollständig reversibel. Über die Addition der stöchiometrischen Mengen von KC_8 werden selektiv die Ausgangsverbindungen **1** und **2** zurück erhalten. In den dazugehörigen Cyclovoltammogrammen zeigen die beiden Verbindungen **1** und **2** reversible Reduktionsprozesse bei eher negativen Redoxpotentialen. Kaliumgraphit wurde als geeignetes Reduktionsmittel gewählt. Bei Verwendung eines kleinen Überschusses >1 Äquiv. von KC_8 werden die Monoanionen $[\text{K}(18\text{-c-6})(\text{dme})_2][(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^4:\eta^4\text{-E}_4)]$ ($\text{E} = \text{P}$ (**7**), As (**8**)) in kristallinen Ausbeuten von 56 bzw. 40% erhalten, welche nun Cyclobutadien-ähnliche E_4^{5-} -Mitteldecks aufweisen [Gl. (3)]. Aufgrund ihres anionischen Charakters sind **7** und **8** gegenüber Luft und Feuchtigkeit extrem empfindlich.

Die Strukturen im Festkörper (Abbildung 6) zeigen für beide Verbindungen ein rechteckiges *cyclo-E₄*-Mitteldeck. Es gibt zwei kürzere E-E-Bindungen ($\text{P}1\text{-P}2/\text{P}3\text{-P}4$ 2.1288(9), $\text{As}1\text{-As}2/\text{As}3\text{-As}4$ 2.3074(16) Å) und zwei längere E-E-Bindungen ($\text{P}1\text{-P}4/\text{P}2\text{-P}3$ 2.3606(8), $\text{As}1\text{-As}4/\text{As}2\text{-As}3$ 2.5852(15) Å). Alle Bindungen liegen im Bereich von verkürzten bzw. verlängerten Einfachbindungen, was auch durch die WBIs für die kurzen (**7**: 1.18, **8**: 1.15) und langen Bindungen (**7**: 0.68, **8**: 0.63) bestätigt wird.^[14,18] Die Verbindungen **7** und **8** sind beide paramagnetisch, worauf bereits die paramagnetische Verschiebung der Signale des Cp'' -Liganden in den ¹H-NMR-Spektren in Lösung und das Fehlen von Signalen im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (für **7**) hindeuten. Beide Verbindungen sind EPR-aktiv und zeigen Resonanzen in Lösung (gefrorene Lösung) und im Festkörper (Raumtemperatur und bei 77 K). Die Spektren beider Verbindungen zeigen ein rhombisch strukturiertes Signal bei 77 K im Festkörper (**7**: $g_x = 2.0840$, $g_y = 2.0638$, $g_z = 1.9897$, **8**: $g_x = 2.2765$, $g_y = 2.0724$, $g_z = 2.0752$). Das effektive magnetische Moment wurde durch die Evans-Methode als $1.93 \mu_B$ (**7**) bzw. $2.35 \mu_B$ (**8**) bestimmt, was in etwa jeweils einem ungepaarten Elektron entspricht.

Die DFT-Rechnungen deuten darauf hin, dass das SOMO (**7**: α -189, **8**: α -225) vorwiegend zwischen E1-E4 und E2-E3 in einem bindenden Modus mit einem gewissen Anteil eines d-Orbitals der Co-Atome und eines antibindenden π -Orbitals der Cp'' -Liganden lokalisiert ist. Die Spin-Dichte ist über den E_4 -Liganden und die Co-Atome verteilt, während sie hauptsächlich an den Co-Atomen lokalisiert ist, was die rhombische Signalform in den EPR-Spektren von **7** und **8** erklärt. Die

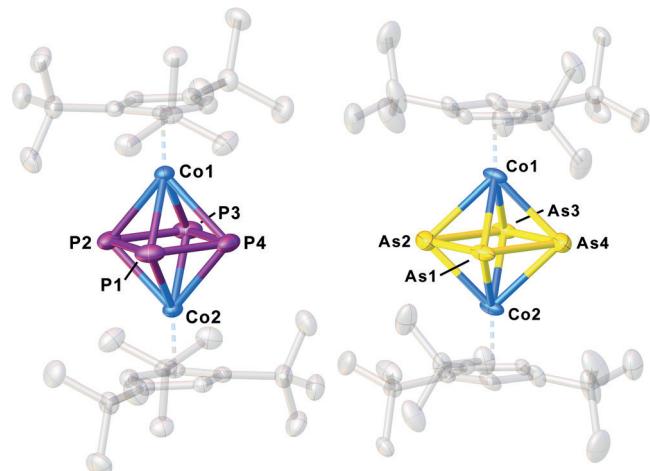
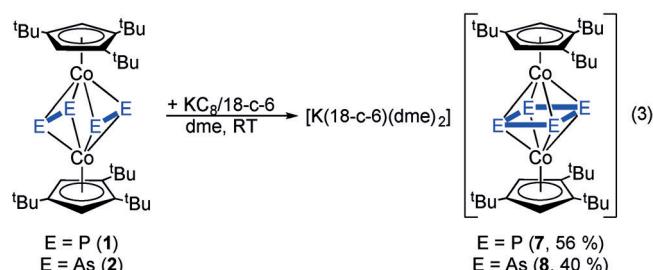


Abbildung 6. Struktur der Anionen in **7** (links) und **8** (rechts) im Festkörper. Thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome, Kationen und Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

aufsummierten Mulliken-Ladungen (siehe Hintergrundinformationen) weisen ebenfalls darauf hin, dass das zusätzliche Elektron auf die E_4 -Liganden übertragen wurde und dass die formale Beschreibung als E_4^{5-} -Einheiten sinnvoll erscheint, auch wenn die Spindichte-Verteilung eine teilweise Ladungsdelokalisierung auch über die Co-Atome und den Cp'' -Liganden nahelegt.

Gemäß den Cyclovoltammogrammen zeigt **1** lediglich eine reversible Reduktion, während **2** zwei davon aufweist. Basierend auf dieser Beobachtung beabsichtigten wir die Synthese des doppelt reduzierten Produktes von **1**. Tatsächlich führt die Reduktion von **1** zur dianionischen Verbindung $[\text{K}(18\text{-c-6})(\text{dme})_2][\text{K}(18\text{-c-6})][(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-P}_4)]$ (**9**), die in kristallinen Ausbeuten von 75% [Gl. (4)] erhalten wurde. Während der Reaktion wird wahrscheinlich zuerst das Monoanion **7** gebildet, gefolgt von einer weiteren Reduktion zum Dianion **9**. Der zweite Reduktionsschritt erfolgt durch eine Spaltung einer P-P-Bindung in **7**, gefolgt von einer Umlagerung der P_4 -Einheit. Verbindung **9** ist extrem empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit.

Die Struktur von **9** im Festkörper (Abbildung 7) zeigt ein prismatisches Strukturmotiv, das aus zwei $\{\text{Cp}''\text{Co}\}$ -Fragmenten und vier P-Atomen besteht. Es gibt zwei kürzere P-P-Bindungen ($\text{P}1\text{-P}2$ 2.1582(11), $\text{P}3\text{-P}4$ 2.1615(11) Å) und eine längere ($\text{P}2\text{-P}3$ 2.2646(10) Å). Der $\text{P}1\cdots\text{P}4$ -Abstand ist mit 2.8396(12) Å zu lang für eine P-P-Bindung, liegt jedoch innerhalb der Summe der van-der-Waals-Radien ($\Sigma_{\text{vdW}} = 3.80 Å).^[19] Daher ist von einer Wechselwirkung zwischen$

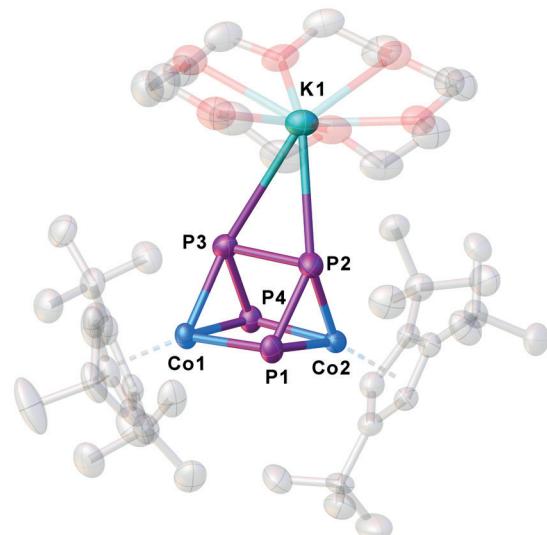
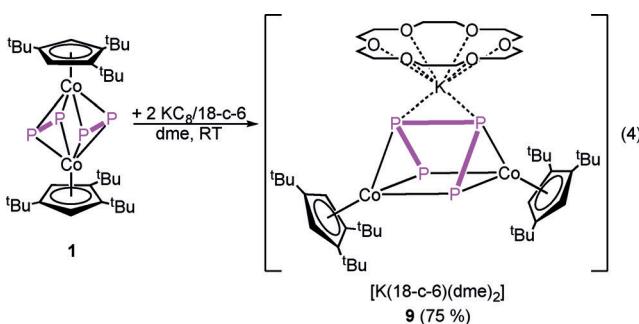


Abbildung 7. Struktur des Dianions in **9** mit einem koordinierenden Gegenion im Festkörper. Thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome, das zweite Kation und Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

den beiden Kernen auszugehen, was auch durch den WBI von 0.24 bestätigt wird. Der P_4 -Ligand lässt sich am besten als Butadien-ähnlich beschreiben. Das prismatische Strukturmotiv Co_2P_4 erinnert an den Samarium-Komplex $[(Cp''Co)_2 \cdot (Cp^* \cdot Sm)(\mu_3 \cdot \eta^3 \cdot \eta^2 \cdot P_4)]$.^[20] Weiterhin ist das $Co_2P_4^{2-}$ -Gerüst isoelektronisch zur Ni_2P_4 -Einheit in der Verbindung $[(Cp^{IPr}Ni)_2(\mu_3 \cdot \eta^3 \cdot \eta^2 \cdot P_4)]$.^[21]

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **9** in THF können zwei bei $\delta = 20.6$ und -7.5 ppm zentrierte Dubletts mit einer $^{1}J_{PP}$ -Kopplungskonstante von 263 Hz den beiden nicht äquivalenten P-Atomen in **9** zugeordnet werden. Die Tatsache, dass der *cyclo*- P_4 -Ligand in **7** sich bei Zugabe eines weiteren Elektrons umlagert, ist nicht offensichtlich. Im ersten Reaktionsschritt erfolgt formal eine Reduktion zu $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^4:\eta^4\text{-P}_4)]^{2-}$ (**I-9a**). Im Vergleich zum Anion in **9** liegt **I-9a** jedoch um $41.46 \text{ kJ mol}^{-1}$ energetisch höher. Die Koordination einer $[\text{K}(\text{18-c-6})]^+$ -Einheit an der Kante des P_4 -Liganden in **9** trägt mit $193.73 \text{ kJ mol}^{-1}$ zur Stabilisierung des Produktes bei. Interessanterweise ist keine Bildung von **9** zu beobachten, wenn die Kalium-Gegenanionen bei Verwendung von 2,2,2-Kryptand anstelle von 18-c-6 komplett vom P_n -Ligandkomplex getrennt werden. Daher wird durch die Reaktion von **1** mit einem Überschuss an Kaliumgraphit in Gegenwart des 2,2,2-Kryptanden lediglich das Monokation **7** erhalten.

Beide Reduktionen von **1** und die Reduktion von **2** sind vollständig reversibel. Die Hinzugabe von stöchiometrischen Mengen von AgBF_4 zu **7**, **8** bzw. **9** ergibt selektiv die zugehörigen Ausgangsverbindungen. Während das Co_2As_4 -Prisma als Strukturmotiv der Samarium-Verbindung $\{[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\text{Cp}^*_2\text{Sm})(\mu_3,\eta^3:\eta^3:\eta^2\text{-As}_4)]\}$ bekannt ist,^[22] kann es durch die Reduktion von **2** mit zwei Äquivalenten Kaliumgraphit nicht erhalten werden. Möglicherweise ist eine zusätzliche Koordination an eine Lewis-Säure wie beispielsweise Cp^*_2Sm notwendig, um eine stabile Verbindung zu erhalten. Aus der stöchiometrischen Reaktion kann nur das Monoanion **8** isoliert werden. Verwendet man einen Überschuss an Kalium (vierfach oder noch höher), wird ein Arsenatom herausgelöst und $[\text{K}(\text{dme})_4]\{[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-As}_3)]\}$ (**10**) kann in kristallinen Ausbeuten von 26 % isoliert werden [Gl. (5)]. In dieser Reaktion ist die Bildung eines schwarzen Niederschlags zu beobachten. Verbindung **10** ist gegenüber Luft und Feuchtigkeit extrem empfindlich.

Die Festkörperstruktur (Abbildung 8) zeigt einen gekrümmten Tripeldecker-Komplex mit einem allylischen As_3 -Liganden. Die $\text{As}_1\text{-As}_2$ - (2.4216(4) Å) und $\text{As}_2\text{-As}_3$ -Bindungen

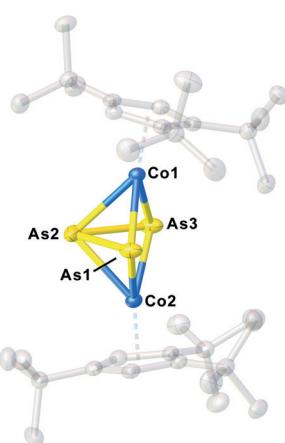
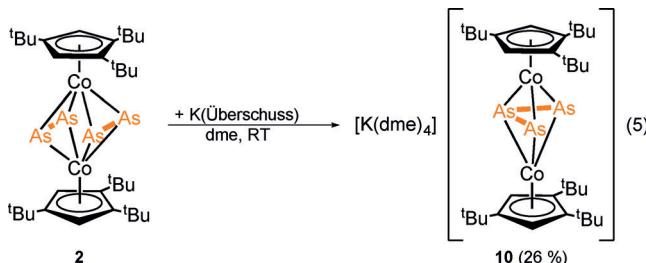


Abbildung 8. Struktur des Monoanions in **10** im Festkörper. Thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome, Kationen und Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

gen (2.4055(4) Å) liegen im Bereich von Einfachbindungen, was ebenfalls durch die WBIs von 0.99 bestätigt wird.^[14] Der As1-As3-Abstand beträgt 3.0224(5) Å und ist damit zu lang, um noch als Bindung gelten zu können. Da der Abstand noch innerhalb der Summe der van-der-Waals-Radien ($\Sigma_{vdW} = 3.76$ Å) liegt, ist eine Wechselwirkung der beiden Atome anzunehmen, was durch einen WBI von 0.20 bestätigt wird.^[19]

Alternativ kann **10** als *nido*-Cluster mit einem quadratisch-pyramidalen Co_2As_3 -Gerüst gemäß den Wade-Mingos-Regeln beschrieben werden. Tripeldecker-Sandwichkomplexe, die Cp-Liganden und einen P_3 -Liganden als Mitteldeck beinhalten, sind kaum bekannt, mit einem As_3 -Liganden hingegen gänzlich unbekannt. Die Ni-Verbindungen $[(\text{Cp}''\text{Ni})_2((\mu,\eta^3:\eta^3-\text{P}_3)]^-$, $[(\text{Cp}''\text{Ni})_2((\mu,\eta^3:\eta^3-\text{P}_3)]$ und die heterobimetallische Verbindung $[(\text{Cp}''\text{Co})(\text{Cp}''\text{Ni})((\mu,\eta^3:\eta^3-\text{P}_3)]$ wurden beschrieben.^[23] Während die Nickelkomplexe formal ein oder zwei Elektronen mehr besitzen als **10**, ist letztere Verbindung isoelektronisch zu **10**. Daher stellt **10** das erste Beispiel eines Tripeldecker-Komplexes mit einem allylischen As_3 -Liganden dar.

Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass die Cobaltkomplexe $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^2:\eta^2-\text{E}_2)_2]$ ($\text{E} = \text{P}$ (**1**), As (**2**)) eine beispiellose Redoxchemie aufweisen, die weit vom üblichen Verhalten eines Tripeldecker-Komplexes oder von Polypnktogen-Ring- und -Käfig-Verbindungen entfernt ist. Stattdessen bieten diese eine einzigartige Plattform, auf der die Bildung von E-E-Bindungen mittels vollständig reversibler Oxidations- und Reduktionsreaktionen durchgeführt werden kann. Durch Reduktion und Oxidation können die beiden separaten E_2^{2-} -Einheiten in **1** bzw. **2** in Cyclobutadien-ähnliche E_4^{3-} - (**3a**, **3b**, **4a**, **4b**) bzw. E_4^{5-} -Einheiten (**7**, **8**) und schließlich in *cyclo*- E_4^{2-} -Liganden in **5** und **6** überführt werden. Die weitere Reduktion der Monoanionen **7** und **8** führt entweder zu der Spaltung einer P-P-Bindung, gefolgt von der Umlagerung in ein Co_2P_4 -Gerüst, oder, im Falle einer $(\text{As}_2)_2$ -Einheit, zur Abstraktion eines Arsenatoms und Bildung eines gekrümmten Tripeldecker-Komplexes mit einem allylischen As_3 -Liganden als Mitteldeck (**10**), welcher das erste Beispiel eines Tripeldecker-Komplexes mit einem solchen Liganden repräsentiert. Alle Redoxprozesse (mit Ausnahme der Bildung von **10**) sind vollständig reversibel und können selektiv durch Zugabe von stöchiometrischen Mengen von KC_8 bzw. AgBF_4 umgekehrt werden. Selbst die Bildung von zwei P-P-Bindungen sowie die Spaltung einer P-P-Bindung bei der Bildung von **9** können schrittweise umgekehrt werden, wenn ein oder zwei Äquivalente von AgBF_4 hinzugegeben werden. Darüber hinaus belegen diese Ergebnisse in eindrucksvoller Weise die Ähnlichkeiten und das unterschiedliche Verhalten der $(\text{As}_2)_2$ -Einheit in **2** und der $(\text{P}_2)_2$ -Einheit in **1** für diese Redoxprozesse.

Danksagung

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen der Projekte Sche 384/32-2 und Sche 384/36-1 unterstützt. M.P. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Arsen · Cyclovoltammetrie · Cobalt · Phosphor · Redoxchemie

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 7154–7160
Angew. Chem. **2020**, *132*, 7220–7227

- [1] a) G. Gnutzmann, F. W. Dorn, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *309*, 210; b) M. Delamar, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1975**, *63*, 339; c) G. Brauer, E. Zintl, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1937**, *37*, 323.
- [2] a) T. Köchner, T. A. Engesser, H. Scherer, D. A. Plattner, A. Steffani, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6529; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6635; b) R. J. Gillespie, J. Passmore, P. K. Ummat, O. C. Vaidya, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1327.
- [3] a) W. A. Henderson, M. Epstein, F. S. Seichter, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2462; b) S. Gómez-Ruiz, E. Hey-Hawkins, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1525; c) A. Tzschach, V. Kiesel, *J. Prakt. Chem.* **1971**, *313*, 259; d) M. Baudler, C. Gruner, G. Fürstenberg, B. Kloth, F. Saykowski, U. Özer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *446*, 169.
- [4] a) L. Cataldo, S. Choua, T. Berclaz, M. Geoffroy, N. Mézailles, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6654–6661; b) J. D. Hoefelmeyer, F. P. Gabbaï, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9054–9055; c) M.-E. Moret, L. Zhang, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3792–3795; d) Y. Canac, D. Bourissou, A. Baceiredo, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **1998**, *279*, 2080–2082; e) S. D. Grumbine, R. K. Chadha, D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1518–1520.
- [5] O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 59; *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 59.
- [6] R. F. Winter, W. E. Geiger, *Organometallics* **1999**, *18*, 1827.
- [7] M. V. Butovskiy, G. Balázs, M. Bodensteiner, E. V. Peresypkina, A. V. Virovets, J. Sutter, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2972; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3045.
- [8] 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; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 7413.
- [9] L. Dütsch, M. Fleischmann, S. Welsch, G. Balázs, W. Kremer, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3256; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 3311.
- [10] M. Fleischmann, F. Dielmann, G. Balázs, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 15248.
- [11] a) F. Dielmann, M. Sierka, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6860; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7012; b) C. Graßl, M. Bodensteiner, M. Zabel, M. Scheer, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1379.
- [12] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877.
- [13] O. J. Scherer, G. Berg, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 635.
- [14] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186.
- [15] F. Dielmann, A. Timoshkin, M. Piesch, G. Balázs, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1671; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 1693.
- [16] O. J. Scherer, J. Vondung, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *376*, C35–C38.
- [17] C. von Hänisch, D. Fenske, F. Weigend, R. Ahlrichs, R. Ahlrichs, F. Weigend, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1494.

- [18] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770.
- [19] S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8617.
- [20] T. Li, N. Arleth, M. T. Gamer, R. Köppe, T. Augenstein, F. Dielmann, M. Scheer, S. N. Konchenko, P. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 14231.
- [21] O. J. Scherer, J. Braun, P. Walther, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2661.
- [22] C. Schoo, R. Köppe, M. Piesch, M. T. Gamer, S. N. Konchenko, M. Scheer, P. W. Roesky, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 7890.
- [23] a) E. Mädl, G. Balázs, E. V. Peresypkina, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7702; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 7833;
b) M. Piesch, F. Dielmann, S. Reichl, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 1518.

Manuskript erhalten: 27. Dezember 2019
Veränderte Fassung erhalten: 28. Januar 2019
Akzeptierte Fassung online: 3. Februar 2020
Endgültige Fassung online: 13. März 2020
