

Ringkontraktion

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201908397
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201908397

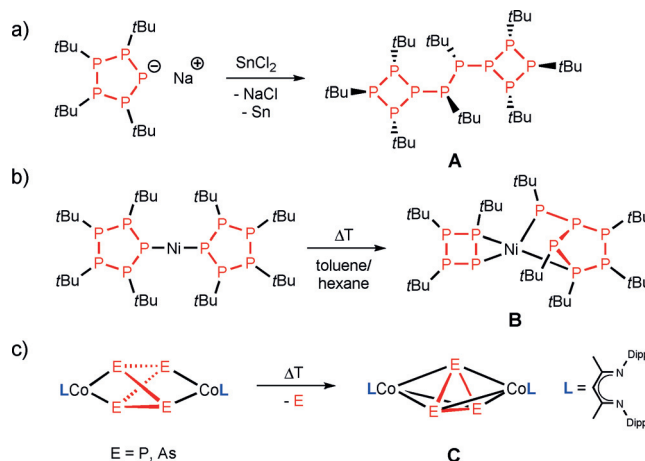
Ringkontraktion durch NHC-induzierte Pnictogen-Abstraktion

Martin Piesch⁺, Stephan Reichl⁺, Michael Seidl⁺, Gábor Balázs und Manfred Scheer^{*}

Herrn Prof. T. Don Tilley zum 65. Geburtstag gewidmet

Abstract: Die Reaktion von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_4)]$ (**1**) ($\text{Cp}^{\text{'''}} = 1,2,4\text{-tBu}_3\text{C}_5\text{H}_2$) mit $^{\text{Me}}\text{NHC}$ ($^{\text{Me}}\text{NHC} = 1,3,4,5\text{-tetramethylimidazol-2-ylidene}$) führt über eine NHC-induzierte Phosphorkationen-Abstraktion zum Ringkontraktionsprodukt $[(^{\text{Me}}\text{NHC})_2\text{P}][\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Co}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**2**), welches das erste Beispiel eines anionischen CoP_3 -Komplexes repräsentiert. Solche von NHCs induzierten Ringkontraktionsreaktionen lassen sich ebenfalls auf Tripeldecker-Sandwich-Komplexe anwenden. So werden die Komplexe $[(\text{Cp}^*\text{M})_2(\mu, \eta^{6:6}\text{-E}_6)]$ (**3a**, **3b**) ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$; $\text{E} = \text{P}$, As) zu den Komplexen $[(^{\text{Me}}\text{NHC})_2\text{E}][(\text{Cp}^*\text{M})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-E}_3)(\mu, \eta^{2:2}\text{-E}_2)]$ (**4a**, **4b**) transformiert, wobei **4b** das erste strukturell charakterisierte Beispiel eines NHC-substituierten As^1 -Kations darstellt. Darüber hinaus führt die Reaktion des Vanadium-Komplexes $[(\text{Cp}^*\text{V})_2(\mu, \eta^{6:6}\text{-P}_6)]$ (**5**) mit $^{\text{Me}}\text{NHC}$ zur Bildung der neuartigen Komplexe $[(^{\text{Me}}\text{NHC})_2\text{P}][(\text{Cp}^*\text{V})_2(\mu, \eta^{6:6}\text{-P}_6)]$ (**6**), $[(^{\text{Me}}\text{NHC})_2\text{P}][(\text{Cp}^*\text{V})_2(\mu, \eta^{5:5}\text{-P}_5)]$ (**7**) bzw. $[(\text{Cp}^*\text{V})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}^{\text{Me}}\text{NHC})]$ (**8**).

Ringkontraktionsreaktionen stellen in der organischen Chemie eine leistungsfähige Möglichkeit dar, die den Zugang zu sonst nicht, oder kaum zugänglichen Produkten ermöglichen.^[1] Diese Reaktionen können in verschiedene Gruppen unterteilt werden, welche üblicherweise basierend auf den Bedingungen, die für die Induzierung der Ringkontraktion notwendig sind, definiert werden (acidisch, basisch, oxidativ, photolytisch und thermisch). Ringkontraktionsreaktionen sind jedoch nicht nur auf Carbocyclen und Heterocyclen beschränkt.^[2] So berichteten beispielsweise Stone et al. über die Reaktion von Pentamethyl-*cyclo*-Pentaphosphin (MeP)₅ mit CuCl , die zum *cyclo*-Tetraphosphin-Komplex $(\text{MeP})_4\text{CuCl}$ führt.^[3] Die Reaktion von $(\text{tBu}_4\text{P}_3)^-$ mit SnCl_2 wurde von



Scheme 1. Ausgewählte Beispiele für Ringkontraktionsreaktionen von *cyclo*-Polyphosphinen und Polypnictogen-Ligand-Komplexen.

Hey-Hawkins et al. als weiteres Beispiel für Ringkontraktionsreaktionen unter Mitwirkung von *cyclo*-Polyphosphinen publiziert, die zu **A** (Schema 1) führt.^[4] Wie am Beispiel der Bildung von **B** (Schema 1) gezeigt, das durch die Erhitzung einer Lösung von $[\text{Ni}(\text{tBu}_4\text{P}_3)_2]$ erhalten wird, stellen thermisch induzierte Umlagerungen eine weitere Methode für Ringkontraktionen dar.^[5] Darüber hinaus fanden wir unlängst, dass bei den Komplexen $[(\text{LCo})_2(\mu_2, \eta^{2:2}\text{-E}_4)]$ ($\text{L} = \text{CH}(\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Dipp}))_2$; $\text{E} = \text{P}$, As) ein Pnictogenatom durch thermische Induzierung eliminiert wird, was zu den Tripeldecker-Komplexen $[(\text{LCo})_2(\mu_2, \eta^{3:3}\text{-E}_3)]$ (**C**) führt, die über ein E_3 -Mitteldeck verfügen.^[6]

Dieser Einblick warf die Frage auf, ob es einen generellen, selektiveren Weg unter Vermeidung harscher Reaktionsbedingungen und zur Realisierung von Ringkontraktionsreaktionen gibt, der für die Synthese neuer, ansonsten nicht zugänglicher Verbindungen Verwendung finden kann. Im Falle der Polypnictogen-Verbindungen würde dieser Weg zu Zielverbindungen im Sinne von Funktionalisierungen oder zur Synthese von phosphororganischen Verbindungen führen.^[7] Anzumerken ist, dass thermisch induzierte Ringkontraktionen auf nur wenige Polypnictogen-Ligandkomplexe beschränkt sind. Die Reaktionsprodukte lassen sich nicht vorhersagen und gehen mit geringen Ausbeuten einher. Daher schien uns die Verwendung N-heterocyclischer Carbene (NHCs)^[7d,8] ein vielversprechender Ansatz zu sein. Von Bertrand wurde gezeigt, dass NHCs oder cyclische (alkylamino)Carbene (CAACs) mit weißem Phosphor (P_4) reagieren können, was in Abhängigkeit vom verwendeten Carben und der Stöchiometrie unter anderem zu P_4 -Species^[9]

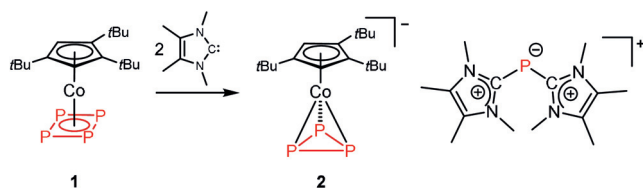
^[*] M. Piesch,^[†] S. Reichl,^[†] Dr. M. Seidl,^[†] Dr. G. Balázs, Prof. Dr. M. Scheer
Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg
93040 Regensburg (Deutschland)
E-Mail: manfred.scheer@chemie.uni-regensburg.de
Homepage: <https://www.uni-regensburg.de/chemie-pharmazie/anorganische-chemie-scheer>

^[†] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.
Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter:
<https://doi.org/10.1002/ange.201908397> zu finden.

© 2019 The Authors. Published by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution-NonCommercial-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.

führt, die in ein bis(NHC)-fixiertes P¹-Kation und eine formale NHC-koodinierte P₃⁻-Einheit fragmentiert, oder zu einer NHC-substituierten P₁₂-Käfigverbindung aggregiert sind.^[10] Die formale NHC-koodinierte P₃-Einheit konnte jedoch lediglich durch ³¹P-NMR-Spektroskopie beobachtet werden.^[9b] Andere Beispiele für eine NHC-induzierte Phosphoratom-Abstraktion von *cyclo*-Pnictinen, P₄⁻, P₇³⁻- und anderen Polyphosphor-Käfigen wurden zwar beschrieben,^[11] zeigten aber keine Ringkontraktion. Beispielsweise berichteten Weigand et al. über eine Umwandlung eines kationischen P₅-Käfigs in ein P₃-Allyl und eine durch NHCs substituierte P₂-Einheit.^[11e] Nachfolgend berichten wir über eine generelle Methode zu Ringkontraktionsreaktionen unter Bildung einer großen Anzahl unterschiedlicher und neuartiger, ansonsten nicht zugänglicher Polypnictogen-Komplexe, die durch die NHC-assistierte Abstraktion eines Pnictogenkations induziert werden.

Unlängst konnten wir zeigen, dass [Cp^{'''}Co(η⁴-P₄)] (**1**)^[12] für Ringerweiterungsreaktionen mit den Penteliden-Komplexen [Cp*E{W(CO)₅}₂] (E = P, As) genutzt werden kann.^[13] Das Nachlassen der Ringspannung könnte die Triebkraft solcher Reaktionen sein, die zu einem fünfgliedrigen Ringssystem führen. Die Untersuchung, ob **1** ebenfalls ein Kandidat für eine Ringkontraktionsreaktion ist, bei der die Ring-



Scheme 2. Reaktion von [Cp^{'''}Co(η⁴-P₄)] (**1**) mit MeNHC.

spannung allerdings noch erhöht wird, stellte somit eine ernstliche Herausforderung dar.

Die Zugabe von MeNHC zu einer Lösung von **1** bei -80 °C führt zu einem sofortigen Farbwechsel, der beim Erreichen der Raumtemperatur abgeschlossen ist. Nach der Aufarbeitung konnte [(MeNHC)₂P][Cp^{'''}Co(η³-P₃)] (**2**) in einer kristallinen Ausbeute von 79 % isoliert werden (Schema 2). Das ³¹P-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches wies lediglich zwei Singulets bei -111.4 ppm für das [(MeNHC)₂P]⁺-Kation und bei -313.3 ppm für das [Cp^{'''}Co(η³-P₃)]⁻-Anion auf, was

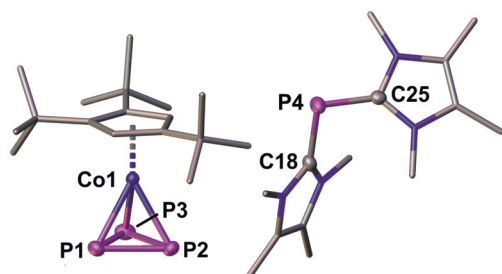
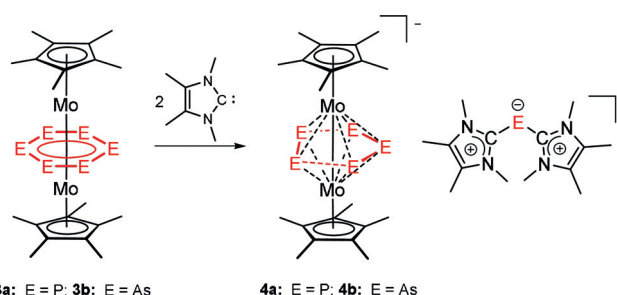


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2** mit thermischen Ellipsoiden von 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome und Lösungsmittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.^[22]

auf einen vollständigen Umsatz der Ausgangsverbindungen zu **2** hinweist. Verbindung **2** wird durch eine NHC-induzierte Phosphorabstraktion gebildet, was zu einem bis(NHC)-koodinierten P¹-Kation und dem Ringkontraktionsprodukt [Cp^{'''}Co(η³-P₃)]⁻ führt. Letzteres ist der erste Vertreter eines anionischen CoP₃-Komplexes, der über ein *cyclo*-P₃-Enddeck verfügt. Die tetraedrische CoP₃-Einheit (Abbildung 1) ist formal isolobal zu P₄, bei dem ein Phosphoratom durch ein 15-VE-Cp^{'''}Co⁻-Fragment ersetzt ist. Die Mulliken-Populationsanalyse wurde mit der optimierten Geometrie von [Cp^{'''}Co(η³-P₃)]⁻ durchgeführt und zeigt, dass die negative Ladung überwiegend an der P₃-Einheit (-0.64) und deutlich weniger am Cp^{'''}-Liganden (-0.12) und ebenfalls am Co-Atom (-0.26) lokalisiert ist. Die P-P- und Co-P-Bindungslängen liegen zwischen 2.1552(6) Å und 2.1624(6) Å bzw. zwischen 2.2596(5) Å und 2.2705(5) Å und daher im Bereich von Einfachbindungen. Diese Abstände unterscheiden sich geringfügig von denen des unlängst publizierten neutralen Komplexes [(CNAr^{Mes2})₃Co(η³-P₃)] (Ar^{Mes2} = 2,6-(2,4,6-Me₃C₆H₂)₂C₆H₃), bei dem die Co-P-Bindungslängen mit 2.312(1) Å bis zu 2.317(1) Å etwas verlängert sind.^[14]

Da wir an der Klärung des Reaktionsverlaufs zwischen **1** und MeNHC interessiert waren, führten wir eine temperaturabhängige ³¹P-NMR-Untersuchung im Bereich von -80 °C bis Raumtemperatur (in 20 °C-Schritten) durch. Die Spektren zeigen mehrere Signalsätze, die auf die Bildung von unterschiedlichen Intermediaten hinweisen. Bedauerlicherweise war eine Identifizierung dieser Intermediate nicht möglich. Auch schlugen zahlreiche Versuche fehl, sie bei niedriger Temperatur zu isolieren. Nach 18 Stunden bei Raumtemperatur zeigt das ³¹P-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches lediglich die Signale von **2** (siehe Abbildung S4 in den Hintergrundinformationen).

Da die gewünschte P_n-Ring-Kontraktion für Sandwich-Komplexe wie **1** erfolgreich war, waren wir daran interessiert



Scheme 3. Reaktion von [(Cp*Mo)₂(μ,η⁶⁻⁶-E₆)] (E = P (**3a**), As (**3b**)) mit MeNHC.

herauszufinden, ob das neue Konzept ebenfalls bei Tripeldecker-Sandwich-Komplexen anwendbar ist, die über Polypnictogen-Mitteldecks (E = P, As) verfügen, zumal die Freisetzung eines Atoms in diesen Verbindungen besonders gehindert ist. Daher setzten wir den Tripeldecker [(Cp*Mo)₂(μ,η⁶⁻⁶-P₆)] (**3a**) mit 2 Äquivalenten von MeNHC um (Schema 3). Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigte lediglich zwei Singulets bei -112.4 ppm und -59.9 ppm, was auf eine vollständige Umwandlung des Aus-

gangskomplexes **3a** in ein bis(NHC)-gestütztes P^1 -Kation (-112.4 ppm) und das entsprechende Anion $[(Cp^*Mo)_2(\mu,\eta^{5:5}-P_5)]^-$ (Schema 3) hinweist. Nach der Aufarbeitung konnte **4a** in einer kristallinen Ausbeute von 49% in Form dunkelgrüner Blöcke isoliert werden. Die Molekülstruktur von **4a** (vgl. Abbildung S19/20 in den Hintergrundinformationen) zeigt ein über zwei Positionen (60:40) fehlgeordnetes P_5 -Mitteldeck mit kürzeren ($2.313(19)$ Å– $2.480(12)$ Å) und längeren ($2.500(10)$ Å– $2.605(11)$ Å) $P\cdots P$ -Abständen. Letztere lassen sich anstelle eines *cyclo*- P_5 -Mitteldecks am besten als getrennte P_3 - und P_2 -Einheiten beschreiben. Diese Geometrie bestätigt sich in den DFT-Rechnungen, die die experimentell bestimmten Parameter des Anions in **4a** (siehe Hintergrundinformationen) gut abbilden. Darüber hinaus weisen die Wiberg-Bond-Indizes (WBIs) für die längeren $P\cdots P$ -Abstände mit 0.13 auf lediglich schwache Wechselwirkungen hin. Die WBIs der kürzeren P - P -Abstände betragen 1.16 für die P_2 -Einheit und 0.82 für die P_3 -Einheit. Es war sehr überraschend, dass selbst bei -80°C nur ein leicht verbreitertes, bei -62.9 ppm zentriertes Singulett im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4a** in Lösung beobachtet werden konnte, wie es für ein symmetrisches P_5 -Mitteldeck zu erwarten wäre. Dieses Ergebnis weist auf eine schnelle Umlagerung, bezogen auf die NMR-Zeitskala, des verzerrten P_5 -Mitteldecks zu einer symmetrischen *cyclo*- P_5 -Einheit in Lösung hin, wie für den Festkörper beobachtet, die sogar bei tiefen Temperaturen stattfindet. Zu diesem Vorgang kommt es vermutlich wegen einer gleichzeitig ablaufenden Bildung und Spaltung einer P - P -Bindung. Der Mo-Mo-Bindungsabstand ist mit $2.667(1)$ Å im Bereich einer Einfachbindung, was mit dem WBI von 0.70 in Einklang steht. Komplex **4a** ist das erste Beispiel eines über ein P_5 -Mitteldeck verfügenden Molybdän-Tripeldecker-Komplexes. Üblicherweise gibt die Cothermolysen von $[Cp^R M(CO)_3]_2$ mit P_4 für $M = \text{Mo}, \text{W}$ *cyclo*- P_6 -Tripeldecker-Komplexe wie **3a**. Nur im Fall von $M = \text{Cr}$ wird der neutrale Komplex $[(Cp^*Cr)_2(\mu,\eta^{5:5}-P_5)]^{15}$ erhalten. Obgleich dessen Struktur kristallographisch aufgeklärt wurde, erlaubte die mangelnde Qualität der berichteten Röntgenstrukturdaten keinerlei Diskussion der Bindungsabstände.

Der Komplex $[(Cp^*Mo)_2(\mu,\eta^{6:6}-As_6)]$ (**3b**), das schwerere Homolog von **3a**, wurde ebenfalls mit 2 Äquivalenten $MeNHC$ umgesetzt, um zu klären, ob eine Pnictogenatom-Abstraktion im Falle eines Polyarsen-Liganden ebenso möglich ist, wie für **3a** beobachtet. Diese Reaktion läuft analog zu der des Phosphorkomplexes ab und das Produkt $[(MeNHC)_2As][Cp^*Mo)_2(\mu,\eta^{5:5}-As_5)]$ (**4b**) konnte nach Aufbereitung als dunkelgrüne Blöcke in einer Ausbeute von 82% isoliert werden. Das Kation $[(MeNHC)_2As]^+$ in **4b** ist das erste strukturell charakterisierte Beispiel eines doppelt NHC-substituierten As^1 -Kations und das zweite in der Literatur erwähnte.^[8,16] Interessanterweise wurde das einzige andere bekannte Beispiel von Märkl et al. über die Reaktion von 2-Chlor-N-Methyl-Benzthiazolium-Tetrafluorborat mit $As(SiMe_3)_3$ hergestellt.^[17] Die Molekülstruktur von **4b** ist in Abbildung 2 dargestellt. Für das Kation $[(MeNHC)_2As]^+$ sind die As-C-Bindungsabstände mit $1.924(2)$ Å und $1.927(2)$ Å im Bereich von Einfachbindungen, wie es für einen C-As-C-N-Torsionswinkel von ca. 43° zu erwarten ist, da dieser eine

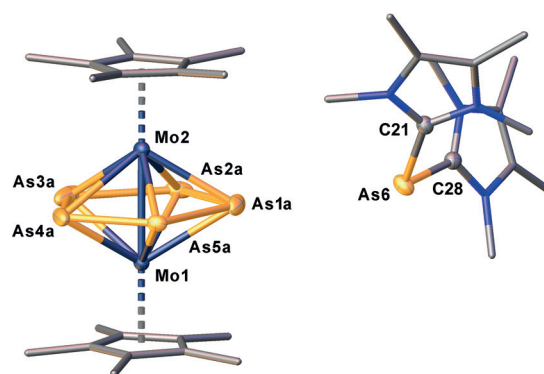
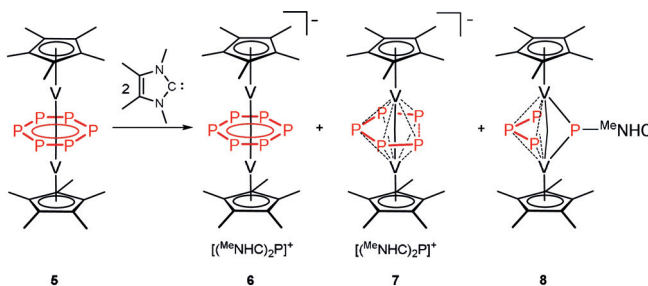


Abbildung 2. Molekülstruktur von **4b** (**4a** siehe Hintergrundinformationen) mit thermischen Ellipsoiden mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Nur der Hauptteil des fehlgeordneten As_5 -Mitteldecks ist dargestellt. H-Atome und Lösungsmittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.^[22]

effektive Überlappung des π -Systems der NHC-Fragmente mit den p -Orbitalen des Arsens verhindert.^[18] Was den anionischen Teil angeht, obgleich das As_5 -Mitteldeck über drei Positionen mit Besetzungen von 0.62:0.26:0.12 (siehe Hintergrundinformationen) fehlgeordnet ist, kann wiederum zwischen kürzeren (zwischen $2.289(14)$ Å und $2.463(4)$ Å) und längeren (zwischen $2.729(15)$ Å und $2.870(13)$ Å) $As\cdots As$ -Abständen (ähnlich wie bei **4a**) unterschieden werden. Daher kann das As_5 -Mitteldeck ebenfalls am besten als separate As_3 - und As_2 -Liganden anstatt eines *cyclo*- As_5 -Liganden beschrieben werden, was mit den DFT-Rechnungen übereinstimmt (vgl. Hintergrundinformationen). Der neutrale Komplex $[(CpMo)_2(\mu,\eta^{5:5}-As_5)]$, der von Rheingold et al. durch Cothermolysen von $[CpMo(CO)_3]_2$ mit $(MeAs)_3$ erhalten wurde, weist ebenso zwei lange und drei kurze $As\cdots As$ -Abstände auf. Allerdings ist die Mo-Mo-Bindung mit $2.764(2)$ Å geringfügig länger als diejenige für **4b** als Anion. Darüber hinaus ist die Länge der As-As-Bindung der As_2 -Einheit mit $2.570(2)$ Å um 0.183 bzw. 0.281 Å länger als die vergleichbare As-As-Bindung in **4b**. Außerdem sind die langen $As\cdots As$ -Abstände kürzer. Diese Unterschiede werden noch deutlicher, wenn die Bindungsabstände der optimierten Strukturen beider Komplexe miteinander verglichen werden (vgl. Hintergrundinformationen).

Der Komplex $[(Cp^*V)_2(\mu,\eta^{6:6}-P_6)]$ (**5**) ist eines von nur wenigen Beispielen für Vanadium-Komplexe, die Polyphosphor-Liganden^[19] enthalten. Bis dato ist kein Vanadium-Tripeldecker-Komplex mit einem P_5 -Mitteldeck bekannt. Daher



Schema 4. Reaktion von $[(Cp^*V)_2(\mu,\eta^{6:6}-P_6)]$ (**5**) mit $MeNHC$.

wurde **5** mit $^{\text{Me}}\text{NHC}$ umgesetzt, um die Ringkontraktion zu induzieren, was den erwünschten Komplex $[(^{\text{Me}}\text{NHC})_2\text{P}][\text{Cp}^*\text{V}(\mu, \eta^{5.5}\text{-P}_5)]$ (**7**) ergab (Schema 4). Allerdings erbrachte die Reaktion nicht allein **7**, sondern darüber hinaus die beiden Komplexe $[(^{\text{Me}}\text{NHC})_2\text{P}][\text{Cp}^*\text{V}(\mu, \eta^{6.6}\text{-P}_6)]$ (**6**) und $[(\text{Cp}^*\text{V})_2(\mu, \eta^{3.3}\text{-P}_3)(\mu\text{-P}^{\text{Me}}\text{NHC})]$ (**8**). Komplex **6** wird wahrscheinlich durch die Reduktion der Ausgangsverbindung **5** gebildet. Im Gegensatz dazu scheint die Bildung von **8** mehrere, nicht näher bestimmbare Reaktionsschritte zu umfassen. Allerdings weist die Entstehung dieses Komplexes darauf hin, dass die angewandte Methode die Abstraktion von mehr als einem Pnictogenatom bewirken kann (siehe Hintergrundinformationen bezgl. eines möglichen Mechanismus). Durch Verfolgung dieser Reaktion mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie bei unterschiedlichen Temperaturen (in 20°C -Schritten, beginnend bei -80°C , bis RT) versuchten wir, Einblicke in diese Reaktionsverläufe zu erhalten (Abbildung S17). Allerdings konnten bei niedrigen Temperaturen neben dem Signal des Kations $[(^{\text{Me}}\text{NHC})_2\text{P}]^+$ von **7** nur zwei breite Signale bei etwa 320 ppm und 238 ppm beobachtet werden, die bei Erhöhung der Temperatur bis Raumtemperatur in ein breites Signal bei 280 ppm übergehen. Nach zwei Tagen verschwand dieses Signal komplett, nur die Signale für das Kation $[(^{\text{Me}}\text{NHC})_2\text{P}]^+$ und der Produkte **7** und **8** waren zu detektieren. Leider trugen diese Beobachtungen nicht dazu bei, Intermediate entlang des Reaktionsweges zu identifizieren. Da **8** ein neutraler Komplex ist, kann dieser ohne Schwierigkeiten von den ionischen Komplexen **6** und **7** mittels Extraktion des Reaktionsrückstands mit Toluol separiert werden (isolierte Ausbeute von **8**: 18%). Die Trennung von **6** und **7** ist allerdings nicht möglich, da sich beide Komplexe nur in der Beschaffenheit ihres P_n -Mitteldecks unterscheiden, was eine ähnliche Löslichkeit zur Folge hat. Außerdem war es nicht möglich, die beiden Verbindungen mittels fraktionierender Kristallisation zu trennen, da beide Verbindungen kokristallisieren (isolierte Ausbeute von **6** und **7**: 49%). Wird die Menge des verwendeten $^{\text{Me}}\text{NHC}$ von 2 auf 3 Äquivalente erhöht, führt dies zur Zunahme der Bildung von **8** (isolierte Ausbeute 24%). Eine weitere Erhöhung auf 6 Äquivalente des $^{\text{Me}}\text{NHC}$ s führt allerdings zur Bildung nicht identifizierter Produkte.

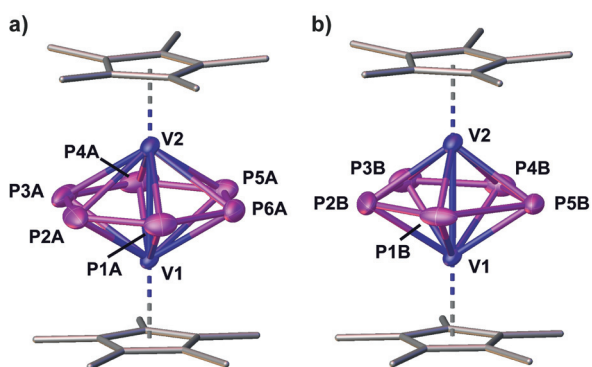


Abbildung 3. Molekülstruktur des anionischen Teils der Verbindungen **6** (a) und **7** (b) mit thermischen Ellipsoiden von 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die H-Atome und die Lösungsmittelmoleküle weggelassen.^[22]

Die Molekülstrukturen von **6** und **7** werden in Abbildung 3 wiedergegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die sich überlagernden Mitteldecks als getrennte Moleküle dargestellt. Die Verteilung der fehlgeordneten Mitteldecks wurde mit 0.6 für die planare *cyclo*- P_6 -Einheit von **6** und 0.4 für die planare *cyclo*- P_5 -Einheit von **7** ermittelt. Eine vergleichbare Verteilung zeigte sich in der Elementaranalyse. Bei beiden Verbindungen sind die Cp^* -Liganden und das Mitteldeck nahezu parallel ausgerichtet. Die P-P-Bindungsabstände für **6** sind alle sehr ähnlich (zwischen 2.139(4) Å und 2.161(3) Å) und befinden sich im Bereich zwischen Einfach- und Doppelbindungen. Der V...V-Abstand ist mit 2.6766(6) Å im Bereich einer Einfachbindung.^[20] Allerdings unterscheiden sich die optimierten Geometrien (B3LYP/def2-SVP Niveau der Theorie), die für das Anion in **6** erhalten werden, geringfügig von den experimentell ermittelten Geometrien. Mit 2.585 Å ist die V-V-Bindung kürzer und die P-P-Abstände sind nicht länger gleich und lassen sich in vier kürzere (2.149 Å–2.151 Å) und zwei längere (2.283 Å und 2.287 Å) P-P-Abstände unterteilen, die eine bis-allylische Verzerrung des sechsgliedrigen Polyphosphor-Mitteldecks aufweisen. Die Röntgenstruktur von **7** zeigt vier kurze P-P-Abstände im Bereich von Einfachbindungen (2.193(6) Å bis 2.239(7) Å) und einen langen P...P-Abstand, der mit 2.677(7) Å für eine P-P-Bindung zu lang ist und somit eine offene P_5 -Kette als Mitteldeck repräsentiert. Wie bei **6** unterscheiden sich die experimentell erhaltenen Strukturparameter von **7** von der DFT-optimierten Geometrie (B3LYP/def2-SVP Niveau der Theorie). Ein Unterschied liegt darin, dass bei der DFT-optimierten Struktur die Cp^* -Liganden nicht mehr parallel sind. Der zweite, offensichtlichere Unterschied findet sich im Mitteldeck, da der P_5 -Ligand nicht mehr planar ist, sondern ein Phosphoratom aus der Ebene abgewinkelt ist (Diederwinkel von etwa 140°) (vgl. Hintergrundinformationen). Diese Abweichungen zwischen den DFT-optimierten Geometrien (Gasphase) und den experimentell bestimmten Strukturparametern der beiden Komplexe **6** und **7** dürften von mehrfachen zusätzlichen schwachen Wechselwirkungen im Festkörper verursacht sein, insbesondere da **6** zusammen mit **7** kokristallisiert. Die Verbindung **7** ist eine diamagnetische 26-VE-(Valenzelektronen)-Spezies und zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum neben den Signalen für das $[(^{\text{Me}}\text{NHC})_2\text{P}]^+$ -Kation ein breites Signal bei 611.7 ppm für das P_5 -Mitteldeck und ein Singulett bei 2.34 ppm im ^1H -NMR-Spektrum für die Cp^* -Liganden. Bezüglich des acyclisch-artigen P_5 -Mitteldecks wären drei Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum zu erwarten. Jedoch lässt sich nur ein Singulett bei 611.7 ppm beobachten, selbst wenn die Lösung auf -80°C heruntergekühlt wird, was auf eine schnelle dynamische Umwandlung auf der NMR-Zeitskala hinweist (vgl. Abbildung S13). Im Gegensatz zu **7** repräsentiert Verbindung **6** eine paramagnetische 27-VE-Spezies, was sich sowohl im Festkörper als auch in Lösung durch ein breites Signal im EPR-Spektrum bei $g_{\text{iso}} \approx 2.014$ (siehe Abbildung S12) bei 77 K bestätigt (beobachtet im Gemisch von **6** und **7**). Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird lediglich das Signal für das diamagnetische Kation $[(^{\text{Me}}\text{NHC})_2\text{P}]^+$ bei -110.9 ppm detektiert. Im ^1H -NMR-Spektrum kann neben dem Signal des kationischen Teils

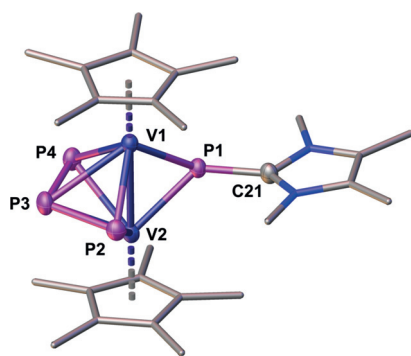


Abbildung 4. Molekülstruktur der Verbindung **8** mit thermischen Ellipsoiden mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome und Lösungsmittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.^[22]

(Singulets bei 2.23 ppm und 3.50 ppm) lediglich ein breites Signal für die Cp*-Liganden bei 95 ppm identifiziert werden.

Außerdem konnten wir Kristalle von **8** (rote Stäbe) aus einer mit Hexan überschichteten THF-Lösung erhalten (Abbildung 4). Die Cp*-Liganden und das P₄-Mitteldeck sind beide planar und parallel. Mit 2.6375(8) Å befindet sich der V-V-Bindungsabstand in einem ähnlichen Bereich wie für **6** und **7** beobachtet. Die P-P-Abstände für P2-P3 und P3-P4 befinden sich mit 2.159(1) Å bzw. 2.134(1) Å im Bereich zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung, was auf einen allylischen P₃-Liganden hinweist. Die Abstände zwischen P1-P2 und P1-P4 sind mit 3.467(1) Å bzw. 3.144(1) Å deutlich zu lang für eine Wechselwirkung. Dies ist ebenfalls

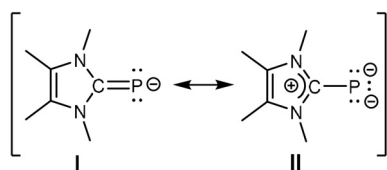


Abbildung 5. Resonanzstrukturen (I, II) des NHC-Phosphiniden-Liganden.

im Einklang mit den berechneten optimierten Geometrien von **8** (B3LYP/def2-SVP Niveau der Theorie) und den WBIs von 0.04 bzw. 0.05. Interessanterweise kann die verbleibende NHC-P-Einheit in **8** als NHC-Phosphinidenid-Ligand, der die beiden Vanadiumatome verbrückt, betrachtet werden. In der Literatur sind nur wenige Übergangsmetallkomplexe mit solchen NHC-Phosphinidenid-Komplexen beschrieben.^[21] Abbildung 5 zeigt zwei mögliche Resonanzstrukturen (**I** und **II**) für solche NHC-Phosphinidenid-Liganden. Die P-C-Bindungslänge von 1.804(4) Å, die im Bereich einer Einfachbindung liegt, weist darauf hin, dass hauptsächlich die Resonanzstruktur **II** zur experimentell beobachteten Struktur von **8** beiträgt, was mit den anderen bekannten NHC-Phosphinidenid-Komplexen mit P-C-Bindungen zwischen 1.797(3) Å und 1.824(2) Å im Einklang steht.^[21a,c,d] Nur der Quecksilberkomplex [(^{Dipp}NHC=P)₂Hg], der von Grützmacher et al. beschrieben wurde, weist eine kürzere P-C-Bindung auf

(1.754(6) Å), was einen größeren Beitrag der Resonanzstruktur **I** signalisiert.^[21b]

Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **8** zeigt drei verschiedene Signale bei 659.4, 446.1 bzw. -8.7 ppm, was im Einklang mit den errechneten Werten der chemischen Verschiebungen steht (vgl. Hintergrundinformationen). Die Signale, die ihren Ursprung in der P₃-Einheit haben, werden bei 659.4 ppm als ein breites Dublett mit einer Kupplungskonstante von 427 Hz und bei -8.7 ppm als ein scharfes Triplet von Dubletts (¹J_{PP} = 427 Hz; ²J_{PP} = 38 Hz) beobachtet. Daher stammt das breite Signal bei 446.1 ppm von der NHC-P₁-Einheit und befindet sich in einem ähnlichen Bereich wie die NHC-Phosphinidenid-Komplexe, die von Tamm et al. beschrieben wurden.^[21a,c] Die Verbreiterung der Signale lässt sich mit einem dynamischen Verhalten dieser NHC-substituierten P₁-Einheit erklären. Dadurch würde auch erklärt, warum für die P₃-Einheit nur die beiden äußeren Phosphoratome eine Verbreiterung des ³¹P-NMR-Signals zeigen. Wenn die Lösung auf -80 °C gekühlt wird, werden dadurch keine vier separaten ³¹P-NMR-Resonanzen erhalten. Allerdings können eine Schärfung und eine Verschiebung des Dubletts nach 645.4 ppm beobachtet werden (siehe Abbildung S16).

Zusammenfassend haben wir gezeigt, dass Ringkontraktionsreaktionen durch NHCs induziert werden können, um ein Pnictogenkation aus *cyclo-P_n*- bzw. *cyclo-As_n*-Liganden von Sandwich- und Tripeldecker-Sandwich-Komplexen zu extrudieren. Mit dieser neuartigen, allgemeinen Methode, die unter sehr milden Bedingungen funktioniert, gelingt es, präzedenzlose Komplexe zu bilden, die mit anderen Methoden nicht erhalten werden konnten. Erstmals wurden mit Hilfe dieser Methode drei neue Vanadium-Tripeldecker-Komplexe mit Polyphosphor-Mitteldecks, präzedenzlose Tripeldecker-Komplexe bestehend aus Mo mit einer *cyclo-E₅*-Einheit und, als wichtigstes Ergebnis, ein neuartiger anionischer CoP₃-Komplex zugänglich. Zukünftige Untersuchungen fokussieren sich auf die Ermittlung des Reaktionsweges solcher Abstraktionsreaktionen durch die Isolierung von Intermediaten, die bei Verwendung anderer NHCs realisierbar sein könnten. Ein weiteres vielversprechendes Ziel ist der Einsatz anderer niedervalenter Hauptgruppenverbindungen bei Pnictogen-Abstraktionsreaktionen, wie beispielsweise CAACs oder Silylene.

Danksagung

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Projektes Sche 384/38-1 unterstützt.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Arsen · Carbene · Phosphor · Ringkontraktion · Vanadium

- [1] a) „Carbocyclic Ring Contraction Reactions“: D. Redmore, C. D. Gutsche, *Advances in Alicyclic Chemistry, Bd. 3*, (Hrsg.: H. Hart, G. J. Karabatsos), Academic Press, New York, **1971**, S. 1–138; b) M. Bohle, J. Liebscher, *Advances in Heterocyclic Chemistry, Bd. 65* (Hrsg.: A. R. Katritzky), Elsevier, Amsterdam, **1996**, S. 39–92; c) L. F. Silva, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 9137–9161; d) L. Silva, *Synlett* **2014**, *25*, 466–476; e) S. A. Snyder, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 740–742; f) Y. Kita, K. Higuchi, Y. Yoshida, K. Iio, S. Kitagaki, K. Ueda, S. Akai, H. Fujioka, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3214–3222.
- [2] a) M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1623–1667; b) S. S. Chitnis, H. A. Sparkes, V. T. Annibale, N. E. Pridmore, A. M. Oliver, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 9536–9540; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 9664–9668.
- [3] C. S. Cundy, M. Green, F. G. A. Stone, A. Taunton-Rigby, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1776.
- [4] A. Schisler, P. Lönnecke, T. Gelbrich, E. Hey-Hawkins, *Dalton Trans.* **2004**, 2895.
- [5] S. Gómez-Ruiz, A. Schisler, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7974.
- [6] a) F. Spitzer, G. Balázs, C. Graßl, M. Keilwerth, K. Meyer, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8760; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 8896; b) F. Spitzer, C. Graßl, G. Balázs, E. Mädl, M. Keilwerth, E. M. Zolnhofer, K. Meyer, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 2716.
- [7] a) B. M. Cossairt, N. A. Piro, C. C. Cummins, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4164–4177; b) M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Peruzzini, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4178–4235; c) M. Scheer, G. Balázs, A. Seitz, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4236–4256; d) S. Khan, S. S. Sen, H. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2169–2179; e) W. Huang, P. L. Diaconescu, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2216–2218.
- [8] V. Nesterov, D. Reiter, P. Bag, P. Frisch, R. Holzner, A. Porzel, S. Inoue, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9678–9842.
- [9] a) J. D. Masuda, W. W. Schoeller, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7052–7055; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7182–7185; b) O. Back, G. Kuchenbeiser, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5530–5533; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5638–5641.
- [10] J. D. Masuda, W. W. Schoeller, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14180–14181.
- [11] a) A. J. Arduengo, J. C. Calabrese, A. H. Cowley, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, B. Riegel, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2151–2158; b) A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 6328–6331; c) M. Cicač-Hudi, J. Bender, S. H. Schlindwein, M. Bispinghoff, M. Nieger, H. Grützmacher, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 649–658; d) J. E. Borger, A. W. Ehlers, M. Lutz, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 285–290; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 291–296; e) M. H. Holthausen, S. K. Surmiak, P. Jerabek, G. Frenking, J. J. Weigand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11078–11082; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11284–11288.
- [12] F. Dielmann, A. Timoshkin, M. Piesch, G. Balázs, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1671–1675; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 1693–1698.
- [13] M. Piesch, M. Seidl, M. Stubenhofer, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 6311–6316.
- [14] C. Chan, A. E. Carpenter, M. Gembicky, C. E. Moore, A. L. Rheingold, J. S. Figueroa, *Organometallics* **2019**, *38*, 1436–1444.
- [15] O. J. Scherer, J. Schwalb, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Gross, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 363–364; *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 349–350.
- [16] a) T. Krachko, J. C. Slootweg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 2734–2754; b) K. Schwedtmann, G. Zanoni, J. J. Weigand, *Chem. Asian J.* **2018**, *13*, 1388–1405.
- [17] G. Märkl, F. Lieb, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 3489–3493.
- [18] B. D. Ellis, C. A. Dyker, A. Decken, C. L. B. Macdonald, *Chem. Commun.* **2005**, 1965–1967.
- [19] a) M. Herberhold, G. Frohmader, W. Milius, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *93–94*, 205–208; b) M. Herberhold, G. Frohmader, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *522*, 185–196; c) B. Pinter, K. T. Smith, M. Kamitani, E. M. Zolnhofer, B. L. Tran, S. Fortier, M. Pink, G. Wu, B. C. Manor, K. Meyer, M. Baik, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15247–15261.
- [20] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186–197.
- [21] a) A. Doddi, D. Bockfeld, T. Bannenberg, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13568–13572; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13786–13790; b) M. Bispinghoff, A. M. Tondreau, H. Grützmacher, C. A. Faradji, P. G. Pringle, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 5999–6003; c) M. Peters, A. Doddi, T. Bannenberg, M. Freytag, P. G. Jones, M. Tamm, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 10785–10793; d) O. Lemp, M. Balmer, K. Reiter, F. Weigend, C. von Hänisch, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 7620–7623; e) G. Hierlmeier, A. Hinz, R. Wolf, J. M. Goicoechea, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 431–436; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 439–444.
- [22] CCDC CCDC-1938034 (**2**), CCDC-1938035 (**4a**), CCDC-1938036 (**4b**), CCDC-1938037 (**6/7**) und CCDC-1938038 (**8**), enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.

Manuskript erhalten: 6. Juli 2019

Veränderte Fassung erhalten: 2. September 2019

Akzeptierte Fassung online: 5. September 2019

Endgültige Fassung online: 1. Oktober 2019