

Heterocyclen

Synthese und mehrfache Folgereaktivität von anionischen *cyclo-E₃*-Ligandkomplexen (E = P, As)

Martin Piesch, Stephan Reichl, Michael Seidl, Gábor Balázs und Manfred Scheer*

Professor Matthias Drietz zum 60. Geburtstag gewidmet

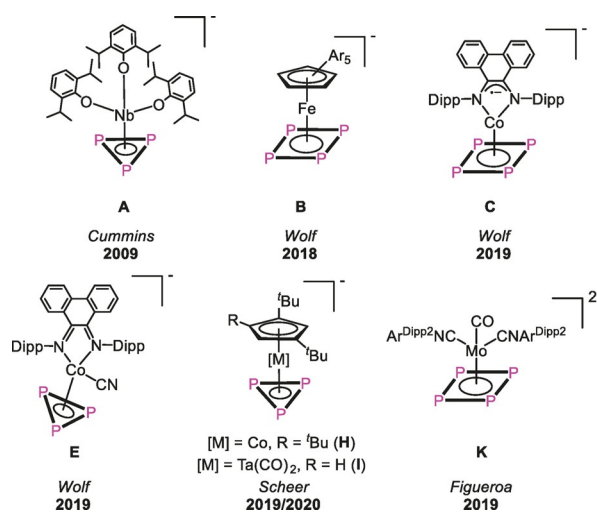
Abstract: Ein synthetischer Zugang zur Synthese neuartiger anionischer Sandwichkomplexe mit einem *cyclo-E₃*-Liganden (E = P, As) als Enddeck wurde entwickelt, der $[Cp'''Co(\eta^3-E_3)]^-$ ($Cp''' = 1,2,4$ -Tri-*tert*-butylcyclopentadienyl; E = P (**5**), As (**6**)) in guten Ausbeuten ergibt und damit diese für weitere Reaktivitätsstudien geeignet macht. In der Reaktion mit den Chlorophosphanen R_2PCl (R = Ph, Cy, ^tBu) wurden neutrale Komplexe mit einem zweifach substituierten *cyclo-E₃P*-Liganden (E = P, As) in $[Cp'''Co(\eta^3-E_3PR_2)]$ (E = P (**7a-c**), As (**9a-c**)) erhalten. Diese Verbindungen können teilweise oder vollständig in Komplexe mit einem *cyclo-E₃*-Liganden mit einer exocyclischen $\{PR_2\}$ -Einheit in $[Cp'''Co(\eta^3-\eta^1-E_3PR_2)]$ (E = P (**8a-c**), As (**10a-c**)) transferiert werden. Darüber hinaus gelang es, das Chlorosilylen $[LSiCl]$ (L = (^tBuN)₂CPh) in den *cyclo-E₃*-Liganden von **5** und **6** zu insertieren und die neuartigen heteroatomaren Komplexe $[Cp'''Co(\eta^3-E_3SiL)]$ (E = P (**11**), As (**12**)) zu isolieren. Der Reaktionsweg konnte durch DFT-Rechnungen aufgeklärt werden.

Einleitung

Während der letzten Jahrzehnte wurde die Umwandlung von weißem Phosphor und gelbem Arsen in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallkomplexen auf breiter Basis untersucht, was zu einer Vielzahl von Polypnictogen(E_n)-Komplexen führte.^[1] Während neutrale Komplexe mit *cyclo-E_n*-Liganden weithin bekannt sind, ist die Anzahl anionischer Derivate für E = P eher begrenzt, und solche für E = As sind völlig unbekannt. Zwei Haupttrouten zur Synthese der P-Derivate wurden berichtet. Bei der einen handelt es sich um die Reduktion eines geeigneten halogenhaltigen Ausgangs-

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 15101–15108
Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202103683
Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202103683

stoffes in Gegenwart von weißem Phosphor. Cummins et al. berichteten 2009 über das erste Derivat $[Na(thf)_3]-[(DippO)_3Nb(\eta^3-P_3)]$ (**A**, Schema 1), das auf diesem Weg erhalten wurde.^[2] $[K(18-c-6)][Cp^AFe(\eta^4-P_4)]$ (**B**, Schema 1), das von Wolf et al. berichtet wurde, wurde durch die Reduktion des verwandten Bromo-Dimers $[(Cp^AFe)_2(\mu, \eta^1-\eta^1-Br)_2]$ in Gegenwart von P_4 erhalten.^[3] Eine ähnliche Route stellt die Reaktion einer isolierten anionischen Vorstufe mit P_4 dar, z. B. in der Reaktion des Cobaltats $[K(18-c-6)(thf)_{1.5}]-[(PHDI)Co(\eta^4-1,5-cod)]$ mit P_4 , welche $[K(18-c-6)-[(PHDI)Co(\eta^4-P_4)]$ (**C**, Schema 1) ergibt.^[4] Eine weitere Route besteht in der Abstraktion von P-Atomen von neutralen Ausgangsstoffen, z. B. durch die Reaktion von $[(PHDI)Co(\eta^4-P_5R_2)]$ (**D**) mit Cyaniden unter Bildung von $[K(18-c-6)][(PHDI)Co(CN)(\eta^3-P_3)]$ (**E**, Schema 1).^[4] Einen Nachteil der genannten Verfahren stellt die teilweise geringe Ausbeute dar, deren Hochskalierung in den meisten Fällen kaum möglich ist. Im Gegensatz dazu konnten wir unlängst zeigen, dass ein P-Atom von $[M(\eta^4-P_4)]$ (M = $Cp'''Co$ (**F**), $Cp'''Ta(CO)_2$ (**G**); $Cp''' = 1,2,4$ -Tri-*tert*-butylcyclopentadienyl) mittels ^{Me}NHC abstrahiert werden kann, was $[(^MeNHC)_2P]-[Cp'''Co(\eta^3-P_3)]$ (**H**, Schema 1) und $[(^MeNHC)_2P][Cp'''Ta(CO)_2(\eta^3-P_3)]$ (**I**, Schema 1) in sehr guten Ausbeuten ergibt.^[5,6] Die aufwendige Synthese der Ausgangsstoffe **F** bzw. **G** repräsentiert allerdings einen gewissen Nachteil dieser Methode. Das Anion $[Cp'''Co(\eta^3-P_3)]^-$ wurde ebenfalls in der Reduktion von **F** mit Alkalimetallen in Gegenwart von Kronenether oder als Nebenprodukt bei der Funktionalisie-



Schema 1. Ausgewählte Beispiele anionischer Komplexe mit einem *cyclo-P_n*-Liganden als Enddeck.

[*] Dr. 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@ur.de
Homepage: <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.202103683> zu finden.

© 2021 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. 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.

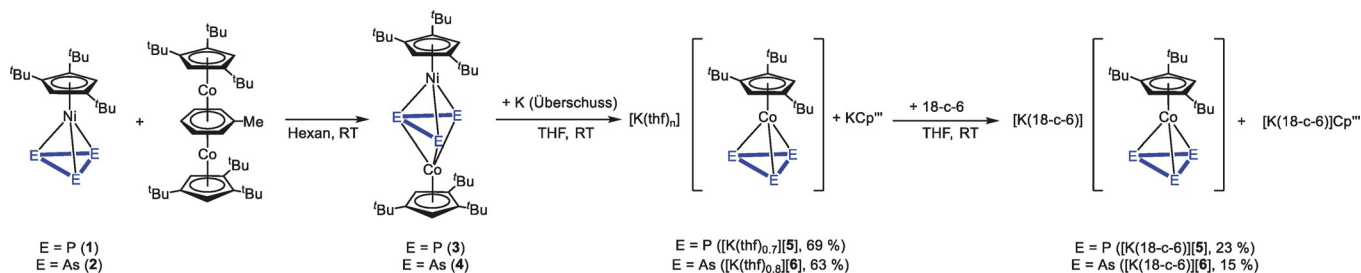
ring von **F** mit Hauptgruppennucleophilen beobachtet.^[7] Figueroa et al. konnten zeigen, dass ein *cyclo*-P₄-Ligand in Molybdän-Komplexen, z. B. in [(CNAr^{Dipp})₂MoI₂(CO)(η⁴-P₄)] (**J**), bei Reduktion unter Bildung des dianionischen Komplexes [K₂(db-18-c-6)][(CNAr^{Dipp})₂Mo(CO)(η⁴-P₄)] (**K**, Schema 1) intakt bleibt.^[8] Die Folgechemie dieser anionischen Komplexe wurde bisher kaum untersucht. Verbindung **C** kann mit Chlorophosphanen gequenchet werden, unter Bildung von neutralen Komplexen mit einem disubstituierten fünfgliedrigen P₃R₂-Liganden.^[4] Verbindung **A** kann mit Elektrophilen reagieren, um, z. B. mit AsCl₃, den bemerkenswerten Zugang zu AsP₃^[2] zu erhalten oder mit dem neutralen Phosphiniden Cp*P{W(CO)₅} die Bildung des anionischen Komplexes [Na(18-c-6)(thf)₂]-[(DippO)₃Nb(μ₃,η³:η¹-P₄Cp*){W(CO)₅}₂] zu realisieren.^[9]

Erstere Reaktion lässt sich als Übertragung einer *cyclo*-P₃-Einheit auf ein As-Atom nach der Reduktion von AsCl₃ auffassen. Bisher wurde lediglich über ein einzelnes anderes Beispiel berichtet, bei dem ein vollständiger homoatomarer *cyclo*-E_n-Ligand übertragen wurde, nämlich ein *cyclo*-E₅-Ligand von [Cp*Fe(η⁵-E₅)] (E = P, As) auf Ru und Os in der Reaktion mit [Cp*M(CO)₂] (M = Ru, Os), was [Cp*M(η⁵-E₅)] (M = Ru, Os; E = P, As) ergab.^[10] Darüber hinaus gelang es Di Vaira et al., die *cyclo*-E₂S-Einheiten (E = P, As) von Cobalt auf Rhodium zu übertragen.^[11] Aufgrund ihrer begrenzten Zugänglichkeit wurde über eine weitergehende Untersuchung der Reaktivität der *cyclo*-P₃-Komplexe **E**, **H** und **I** bis dato nicht berichtet. Das von uns berichtete Anion **H**, welches einen *cyclo*-P₃-Liganden enthält, könnte ein interessantes Ausgangsmaterial für Quenchreaktionen mit Hauptgruppen-Elektrophilen sein. Auch wenn die Ausbeute mit 79% recht hoch ist, stellt die aufwendige und ressourcenintensive Synthese von **F** doch einen limitierenden Faktor dar.^[5] Dazu kommt noch, dass die Salzeliminierung in Reaktionen mit z. B. Chlorophosphanen, im Vergleich zu Alkalimetallionen, weniger begünstigt ist, wenn das [(^MeNHC)₂P]⁺-Kation enthalten ist. Daher stellt sich die Frage, inwieweit es möglich ist, [Cp'''Co(η³-P₃)]⁻ effizienter und mit einem Alkalimetall als Gegenion zu synthetisieren. Außerdem stellt der Zugang zu Verbindungen des schwereren Homologen Arsen – um erste anionische *cyclo*-As₃-Ligandkomplexe zu erhalten – immer noch eine Herausforderung dar. Deshalb bemühten wir uns, den As-analogen Komplex von **A** mittels der von Cummins et al. für das P-Derivat beschriebenen Route zu synthetisieren,^[2] allerdings vergeblich. Auf der Suche nach alternativen Routen kamen wir auf die

Idee, die Eigenschaften von Übertragungsreaktionen mit den Bedingungen von Reduktionsreaktionen zu kombinieren. Dafür schien uns [Cp'''Ni(η³-E₃)] (E = P (**1**), As (**2**)), welches über einen *cyclo*-E₃-Liganden verfügt, ein geeignetes Ausgangsmaterial zu sein, das zudem noch im Gramm-Maßstab zugänglich ist.^[12,13] [Cp'''Ni(η³-E₃)] (E = P, As) kann mit dem Cobalt-Toluol-Komplex [(Cp'''Co)₂(μ,η⁴:η⁴-C₇H₈)] zur Reaktion gebracht werden und ergibt die heterobimetallischen Tripeldecker-Komplexe [(Cp'''Co)₂(Cp'''Ni)(μ,η³:η³-E₃)] (E = P (**3**), As (**4**)) im Gramm-Maßstab (vgl. Schema 2).^[12,14] Die Untersuchung ihrer Redoxchemie offenbart die interessante Tatsache, dass in den Monokationen [(Cp'''Co)(Cp'''Ni)(μ,η³:η³-E₃)] [FAL] (E = P, As; [FAL] = FAL{OC₆F₁₀(C₆F₅)₃}) die [Cp'''M]-Fragmente nicht stark am E₃-Liganden gebunden sind und dass ein Umlagerungsprozess unter Bildung der homometallischen Spezies [(Cp'''Co)₂(μ,η³:η³-E₃)] [FAL] und [(Cp'''Ni)₂(μ,η³:η³-E₃)] [FAL] stattfindet.^[12] Andererseits gibt die Reduktion von **3** und **4** die monoanionischen Tripeldecker-Komplexe [K(thf)_n][(Cp'''Co)(Cp'''Ni)(μ,η³:η³-E₃)] (E = P, As), die ihren heterobimetallischen Charakter beibehalten. Hier berichten wir über die Reaktion von **3** und **4** mit einem Überschuss an Kalium, welche zu [Cp'''Co(η³-E₃)]⁻ (E = P (**5**)), As (**6**)) in hohen Ausbeuten führt, wobei Letzterer den ersten anionischen *cyclo*-As₃-Ligandkomplex darstellt. Ihre Reaktivität gegenüber Chlorophosphanen und Chlorosilylenen zum Erhalt erster *cyclo*-E₄-Heteroelement-Liganden mit P/As/Si-Sequenzen wird ebenfalls berichtet.

Ergebnisse und Diskussion

Die Reduktion von **3** und **4** mit einem Überschuss an elementarem Kalium (Schema 2) führt zu [K(thf)_n][(Cp'''Co)(η³-E₃)] (E = P, n = 0.7 (**5**); E = As, n = 0.8 (**6**)), KCp''' und einem schwarzen Niederschlag.^[15] Nach entsprechender Aufarbeitung werden ein 1:0.8-Gemisch von KCp''' und **5** und eine 1:0.7-Mischung von KCp''' und **6** als rote bzw. grüne Festkörper in Ausbeuten von 69 bzw. 63% erhalten. Der Anteil von THF wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Die Zugabe von 18-c-6 und die Umkristallisation einer konzentrierten THF-Lösung von **5** bzw. **6**, überschichtet mit *n*-Hexan bei Raumtemperatur, ergeben große Einkristalle von [K(18-c-6)]Cp''' (vgl. Hintergrundinformationen) bzw. rote bzw. grüne Kristalle von [K(18-c-6)]-[Cp'''Co(η³-E₃)] (E = P (**5**), As (**6**)), die unter dem Mikroskop separiert werden können und analytisch reines [K(18-c-6)][**5**]



Schema 2. Reaktion von **1** bzw. **2** mit [(Cp'''Co)₂(μ,η⁴:η⁴-C₇H₈)] zu den heterobimetallischen Tripeldecker-Komplexen **3** bzw. **4**; Reduktion zu [K(thf)_{0.7}][**5**]/[K(thf)_{0.8}][**6**] und Komplexierung mit 18-c-6 (Cp''' = 1,2,4-Tri-*tert*-butylcyclopentadienyl).

und $[\text{K}(\text{18-c-6})][\mathbf{6}]$ in isolierten Ausbeuten von 23 bzw. 15 % ergeben. Da das Anion $[\text{Cp}^{\text{Co}}\text{Co}(\eta^3\text{-P}_3)]^-$ bereits mit $[(\text{MeNHC})_2\text{P}]^+$ als Gegenion beschrieben wurde,^[5] wird im Folgenden lediglich die Struktur des neuartigen Arsenderivats $[\mathbf{6}]$ diskutiert. Die Struktur im Festkörper (Abbildung 1) zeigt einen Sandwichkomplex mit einem *cyclo*-As₃-Liganden als Enddeck. Die As-As-Abstände liegen zwischen 2.3876(4) und 2.3969(4) Å und damit im Bereich zwischen Einfach- und Doppelbindungen,^[16,17] was mit den berechneten Wiberg-Bond-Indizes (WBIs) von 1.07 für alle As-As-Bindungen korreliert. Das neuartige Anion $[\mathbf{6}]$ ist isoelektronisch zum neutralen Nickelkomplex $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ni}(\eta^3\text{-As}_3)]$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{C}_5\text{Pr}_4\text{H}$,^[18] $\text{Cp}^{\text{R}'}[\text{12}]$) und stellt den ersten anionischen Komplex mit einem *cyclo*-As₃-Liganden als Enddeck dar. Wie bereits erwähnt, wurden einige Folgereaktionen von anionischen Komplexen mit einem *cyclo*-E₃-Liganden (E = P, As) nur für den von Cummins berichteten Phosphor-Niob-Komplex **A** untersucht.^[2,9,19]

Aufgrund der weitaus größeren Ausbeuten von $[\text{K}(\text{thf})_{0.7}][\mathbf{5}]$ und $[\text{K}(\text{thf})_{0.8}][\mathbf{6}]$ und der Tatsache, dass KCp^{Co} die Reaktion mit chlorhaltigen Elektrophilen nur wenig stört,

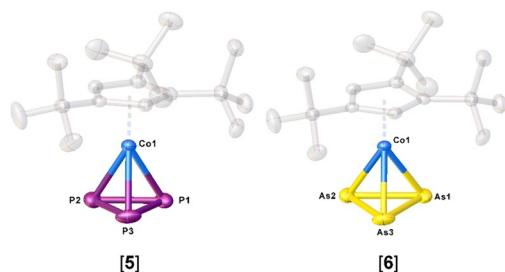
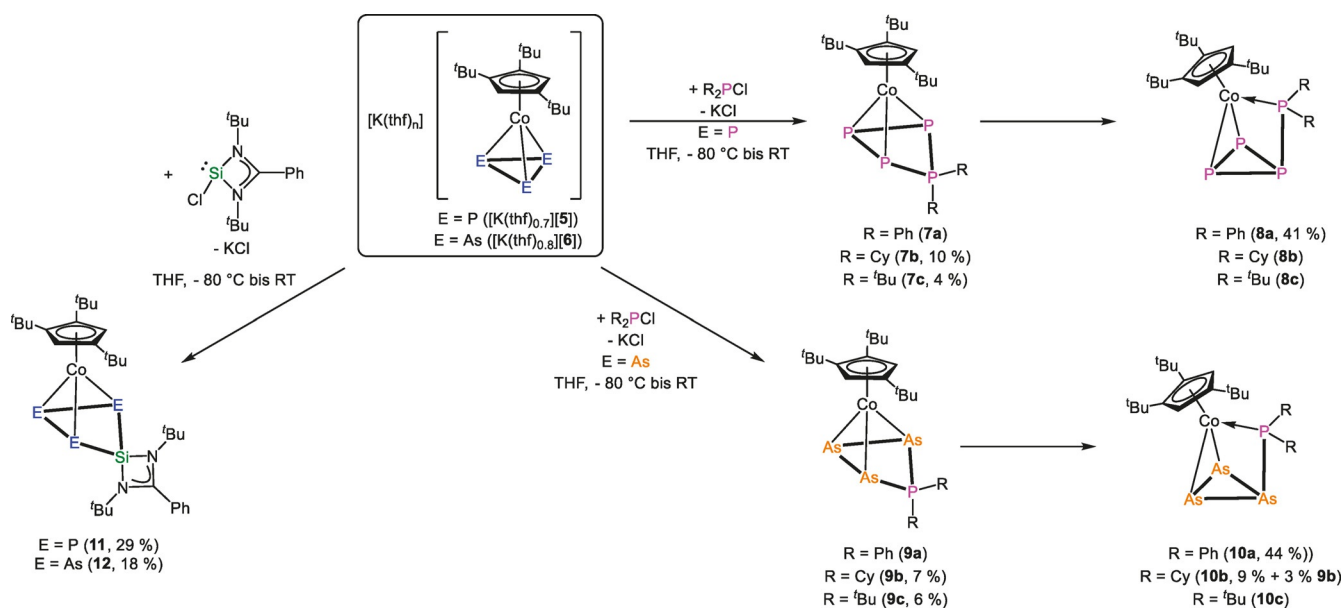


Abbildung 1. Molekülstruktur der Anionen $[\mathbf{5}]$ und $[\mathbf{6}]$ im Festkörper.^[31] Gegenanionen, Lösungsmoleküle und H-Atome sind weggelassen. Thermische Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

wurden die Gemische von $[\text{K}(\text{thf})_{0.7}][\mathbf{5}]$ bzw. $[\text{K}(\text{thf})_{0.8}][\mathbf{6}]$ mit KCp^{Co} für die Folgereaktionsuntersuchungen verwendet.

Als erstes wurde die Reaktivität von $[\text{K}(\text{thf})_{0.7}][\mathbf{5}]$ gegenüber den Chlorphosphanen $\text{R}_2\text{P}(\text{Cl})$ (R = Ph, Cy, ^tBu) untersucht. Die Reaktion von $[\text{K}(\text{thf})_{0.7}][\mathbf{5}]$ mit einem Überschuss von $\text{R}_2\text{P}(\text{Cl})$ in THF bei -80°C führt in allen Fällen zu einem sofortigen Farbwechsel von Dunkelrot nach Braun. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan extrahiert. Nach dem Abfiltrieren einer großen Menge weißen Feststoffes ($\text{KCp}^{\text{Co}} + \text{KCl}$) wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, und es wurden NMR-Spektren in Toluol-*d*₈ aufgenommen. Die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren zeigen jeweils den vollständigen Umsatz von $[\mathbf{5}]$ und die Bildung zweier Arten von Verbindungen $[\text{Cp}^{\text{Co}}\text{Co}(\eta^3\text{-P}_4\text{R}_2)]$ (R = Ph (**7a**), Cy (**7b**), ^tBu (**7c**)) und $[\text{Cp}^{\text{Co}}\text{Co}(\eta^2:\eta^1\text{-P}_4\text{R}_2)]$ (R = Ph (**8a**), Cy (**8b**), ^tBu (**8c**)) in Verhältnissen von 1:0.2 (**7a:8a**), 1:0.01 (**7b:8b**) bzw. 1:0.01 (**7c:8c**) an (Schema 3). Für R = Ph können anstelle von nicht verbrauchtem $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cl})$ geringe Mengen an Ph_3P , Ph_4P_2 und $(\text{PhP})_5$ detektiert werden, während für R = Cy, ^tBu unumgesetztes $\text{R}_2\text{P}(\text{Cl})$ in den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren nachgewiesen werden konnte. Für R = ^tBu, Cy wurden säulenchromatographische Aufarbeitungen durchgeführt. Für R = ^tBu wurde als einzige Fraktion sauberes **7c** erhalten, während für R = Cy eine erste schwache rote Fraktion von **8b** und ein zweite braune von **7b** getrennt werden konnten. Abschließend konnten Einkristalle von **7b**, **7c** und **8a** (Einzelheiten siehe Hintergrundinformationen) erhalten werden.

Die Molekülstruktur von **7b/7c** (Abbildung 2) weist einen neutralen Komplex mit einem disubstituierten *cyclo*-P₄R₂-Liganden auf; während P1 aus der Ebene (P2-P3-P4) um 29° (**7b**) und 33° (**7c**) abgewinkelt ist, verbleiben drei P-Atome (P2-P4) an Co1 koordiniert (Abbildung 2). Es gibt zwei kleinere P-P-Abstände (P1-P2 2.1583(5) Å (**7b**), 2.1810(8) Å (**7c**) und P1-P4 2.1544(5) Å (**7b**), 2.1756(8) Å (**7c**)) und zwei



Schema 3. Reaktion von $[\text{K}(\text{thf})_{0.7}][\mathbf{5}]$ und $[\text{K}(\text{thf})_{0.8}][\mathbf{6}]$ mit $\text{R}_2\text{P}(\text{Cl})$ (R = Ph, Cy, ^tBu) und $[(\text{tBu})\text{N}_2\text{CPhSiCl}]$. Die Ausbeuten entsprechen dem isolierten kristallinen Material.

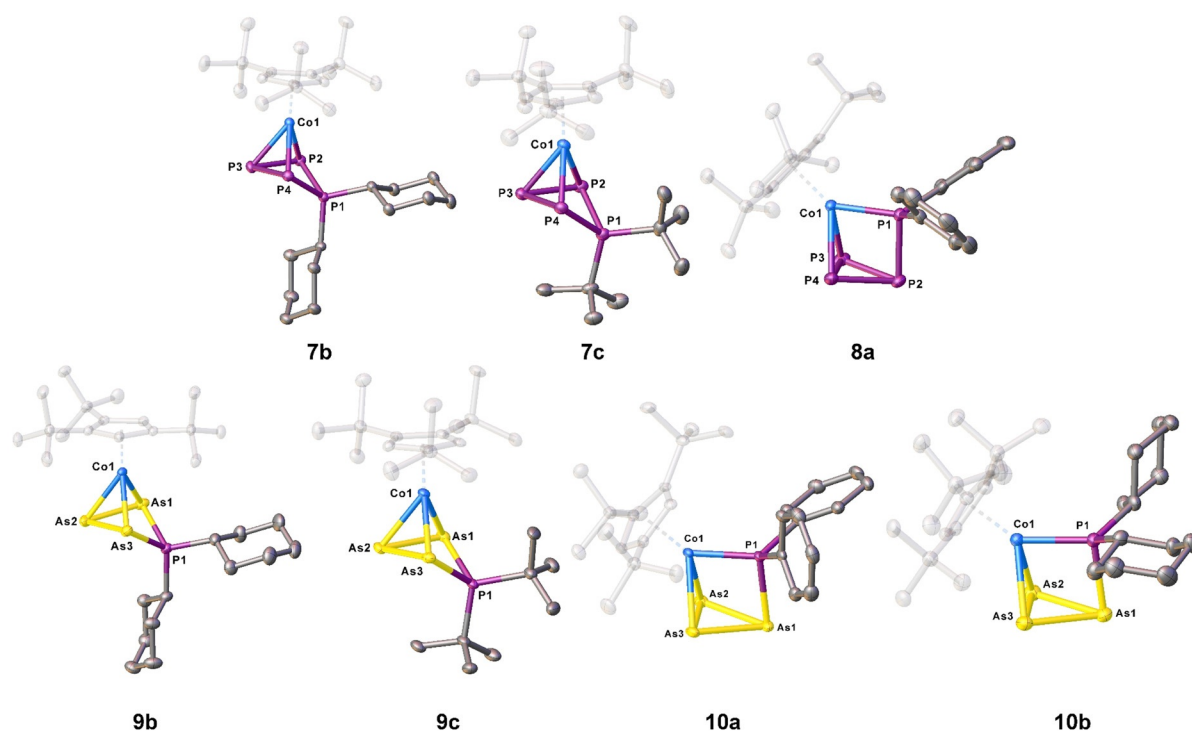


Abbildung 2. Molekülstruktur von **7b**, **7c**, **8a**, **9b**, **9c**, **10a** und **10b** im Festkörper.^[31] H-Atome sind weggelassen. Thermische Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wiedergegeben.

geringfügig größere P-P-Abstände innerhalb der an das Cobalt koordinierten P_3 -Einheit (P2-P3 2.2021(6) Å (**7b**), 2.2023(8) Å (**7c**) und P3-P4 2.2029(6) Å (**7b**), 2.2017(8) Å (**7c**)). Alle P-P-Bindungen befinden sich im Bereich von Einfachbindungen,^[17] was durch WBIs zwischen 0.99 und 1.04 unterstrichen wird. Die Molekülstruktur von **8a** im Festkörper zeigt einen ringförmigen P_3 -Liganden mit einer exocyclischen $\{PPh_2\}$ -Einheit, die an ein Co-Atom η^1 -koordiniert ist, zusammen mit einer Seite der *cyclo*- P_3 -Einheit in η^2 -Form. Der Phosphorligand weist zwei kleinere (P1-P2 2.1774(15) Å, P3-P4 2.1316(17) Å) und zwei größere P-P-Abstände (P2-P3 2.2309(15) Å, P2-P4 2.2372(15) Å) auf. Der P3-P4-Abstand liegt zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung, worauf ein WBI von 1.14 hindeutet, während sich alle anderen P-P-Abstände im Bereich von Einfachbindungen befinden (WBIs von 0.95–0.96).

Darüber hinaus wurde die Reaktivität des Arsenderivats **[6]** gegenüber Chlorophosphanen untersucht. Die Reaktion von $[K(thf)_{0.8}][6]$ mit R_2PCl (Ph, Cy, t Bu) in THF bei $-80^\circ C$ führt zu einem sofortigen Farbwechsel von Dunkelgrün nach Braun (Schema 3). Nach Aufarbeitung wurden NMR-Spektren dieser Reaktionen in Toluol- d_8 aufgenommen. Erneut erweist sich die Reaktion mit Ph_2PCl als weniger selektiv. Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zeigt die Bildung von $[Cp''Co(\eta^3-As_3PPh_2)]$ (**9a**), $[Cp''Co(\eta^2:\eta^1-As_3PPh_2)]$ (**10a**) in einem Verhältnis von 1:3.5 neben Ph_3P , Ph_4P_2 und $(PhP)_5$ an, während das 1H -NMR-Spektrum zusätzlich Signale für $[(Cp''Co)_2(\mu,\eta^2:\eta^2-As_2)_2]$ aufweist. Für $R = Cy$ werden im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum nur die beiden Produkte $[Cp''Co(\eta^3-As_3PCy_2)]$ (**9b**) und $[Cp''Co(\eta^2:\eta^1-As_3PCy_2)]$ (**10b**) in einem Verhältnis von 8.5:1 detektiert. Für $R = t$ Bu kann $[Cp''Co(\eta^3-$

$As_3P^tBu_2)]$ (**9c**) als Hauptprodukt neben Spuren (1:0.01) von $[Cp''Co(\eta^2:\eta^1-As_3P^tBu_2)]$ (**10c**) nachgewiesen werden.

Die Reaktionsgemische wurden säulenchromatographisch aufgearbeitet und ergaben analytisch reines **9b**, **9c** und **10a**, wobei **10b** allerdings mit **9b** kontaminiert war. Während dieser Aufarbeitung wurden weder Fraktionen von **9a** noch von **10c** erhalten, was vermutlich an einem vollständigen Umsatz von **9a** zu **10a** liegt, welcher durch die Reaktionszeit und die chromatographische Aufarbeitung hervorgerufen wird. Außerdem war **10c** lediglich in äußerst geringen Mengen im Reaktionsgemisch enthalten.

Nach der Kristallisation konnte **9b** in Ausbeuten von 7%, **9c** von 6%, **10a** von 44% und **10b** von 12% (Gemisch von **9b**:**10b** 1:3, vgl. Schema 3) erhalten werden. Die Molekülstrukturen von **9b** und **9c** im Festkörper (Abbildung 2) weisen jeweils neuartige viergliedrige Ringe auf, die aus drei As-Atomen und einem P-Atom bestehen, wobei alle As-Atome an Co1 koordiniert sind. Die PR_2 -Einheit ist von der Ebene (As1-A2-As3) um 33° (**9b**) und 32° (**9c**) abgewinkelt. Die P-As-Bindungen (P1-As1 2.2967(5) Å (**9b**), 2.3052(8) Å (**9c**) und P1-As3 2.3002(5) Å (**9b**), 2.3113(7) Å (**9c**)) befinden sich im Bereich von Einfachbindungen, worauf WBIs von 0.95 (**9b**) und 0.94 (**9c**) hinweisen. Die As-As-Bindungen (As1-As2 2.4381(3) Å (**9b**), 2.4404(4) Å (**9c**) und As2-As3 2.4264(3) Å (**9b**), 2.4196(5) Å (**9c**)) sind ebenfalls im Bereich von geringfügig verkürzten Einfachbindungen,^[17] was durch WBIs von 1.01/1.02 (**9b**) bzw. 1.01/1.02 (**9c**) unterstrichen wird. Die Molekülstruktur von **10a/10b** zeigt einen *cyclo*- As_3 -Liganden mit einer exocyclischen $\{PR_2\}$ -Einheit. Eine Seite der As_3 -Einheit koordiniert in η^2 - und die $\{PR_2\}$ -Einheit in η^1 -Form an das Cobaltatom. Der P1-As1-Abstand beträgt 2.3111(8) Å

(**10a**) und 2.2991(11) Å (**10b**) (WBI von 0.94 und 0.97), und die As₃-Einheit weist zwei As-As-Abstände im Bereich von Einfachbindungen auf (As1-As2 2.4699(5) Å (**10a**), 2.4731(6) Å (**10b**), As1-As3 2.4644(5) Å (**10a**), 2.4717(7) Å (**10b**); WBIs von 0.94/0.93 (**10a**) und 0.94/0.94(**10b**)) und einen kleineren Abstand (As2-As3 2.3531(5) Å (**10a**), 2.3496(6) Å (**10b**)), der zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung liegt,^[16,17] worauf WBIs von 1.12 und 1.10 hinweisen. Um weitere Einblicke in den Reaktionsprozess zu erhalten und um herauszufinden, ob es möglich ist, die viergliedrigen Verbindungen (**7a–c**, **9a–c**) in Spezies mit einem *cyclo*-E₃-Liganden, der eine exocyclische {PR₃}-Einheit (**8a–c**, **10a–c**) enthält, zu überführen, wurden systematische NMR-Untersuchungen durchgeführt. Für jedes System (außer für **[6]** + Ph₂PCl) wurde eine Probe der Reaktionslösung (nach Extraktion mit *n*-Pentan und Filtration) mehrere Tage bei Raumtemperatur in Toluol-d₈ aufbewahrt, und eine jeweils zweite Probe in Toluol-d₈ wurde bei 60 °C getempert, und NMR-Spektren wurden in regelmäßigen Intervallen aufgezeichnet (vgl. Abbildung 3 und Hintergrundinformationen für weitere Details). Für die Reaktion von **[5]** mit Ph₂PCl zeigt das direkt nach der Reaktion aufgenommene ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum das Vorhandensein von **7a** und **8a** in einem Verhältnis von 5:1. Nach vier Tagen bei Raumtemperatur lässt sich ein umgekehrtes Verhältnis von 0.5:1 beobachten; nach neun Tagen ist **7a** überhaupt nicht mehr nachweisbar. Lagert man die Probe bei 60 °C, wird nach einer Stunde ein Verhältnis von 1.1:1 beobachtet, während **7a** nach 14 h nicht mehr nachgewiesen werden kann. Für die Reaktion von **[5]** mit Cy₂PCl zeigt das direkt im Anschluss an die Reaktion aufgenommene ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum **7b** und **8b** in einem Verhältnis von 86:1. Nach vier Tagen bei Raumtemperatur veränderte sich das Verhältnis zu 49:1 und nach neun Tagen zu 30:1. Wird die Temperatur der Probe konstant bei 60 °C gehalten, kann **7b** schrittweise in **8b** überführt werden, es konnten z. B. Verhältnisse von 32:1 nach einer Stunde und

0.75:1 nach 86 Stunden beobachtet werden (Abbildung 3). Direkt nach der Reaktion von **[5]** mit ^tBu₂PCl lässt sich das Vorhandensein von **7c** und **8c** in einem Verhältnis von 86:1 im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum beobachten. Nach vier Tagen beträgt das Verhältnis 24:1 und nach neun Tagen 22:1. Das Tempern der Probe bei 60 °C nach einer Stunde führt zu einem Verhältnis von 17:1, welches sich auch bei längeren Thermolysezeiten nicht mehr weiter verändert (nach 14 Stunden ist das Verhältnis immer noch unverändert). Das Reaktionsverhalten der Arsenverbindung **[6]** ist recht ähnlich (vgl. Hintergrundinformationen).

Um den Reaktionsweg und dessen Ergebnisse, die stark von den Substituenten an den Chlorophosphanen abhängen, zu erklären, wurden DFT-Rechnungen für die Modellreaktion von [Cp^HCo(η³-E₃)]⁻ (E = P, As; **E-1**) mit dem Phosphoniumion PMe₂⁺ (**E-2**) durchgeführt. Die Optimierung des Ausgangsmaterials, der Produkte, Intermediate und der Übergangszustände wurde auf dem BP86/def2-SVP-Niveau der Theorie durchgeführt, und die Energien wurden auf dem B3LYP/def2-TZVP-Niveau der Theorie, Lösungsmittelfekte und Dispersionskorrektur D3BJ eingeschlossen, errechnet.^[20] Der vollständige Reaktionsweg wurde lediglich für das methylsubstituierte Phosphoniumion (PMe₂⁺) berechnet, während für die anderen Substituenten (Ph, Cy, ^tBu) nur die Produkte [Cp^HCo(η³-E₃PR₂)] (**P-1**), [Cp^HCo(η²:η¹-E₃PR₂)] (**P-2**) und der jeweils höchste Übergangszustand **TS-2** zwischen **P-1** und **P-2** optimiert wurden. Eine kombinierte Zusammenfassung der wesentlichen Schritte ist in Abbildung 4 (für die Phosphorspezies; für die Arsenspezies vgl. Hintergrundinformationen) dargestellt. Den ersten Schritt stellt die Addition der {PMe₂}-Einheit am *cyclo*-E₃-Liganden in **E-1** dar, die zum Intermediat **Int-1** führt. Über den Übergangszustand **TS-1** mit einer Barriere von 33 (P) bzw. 10 kJ mol⁻¹ (As) werden die Produkte **P-1** gebildet. Die Energie von **P-1** wurde willkürlich auf 0 gesetzt. Es ist zu beachten, dass für E = P ein zusätzliches Intermediat und ein

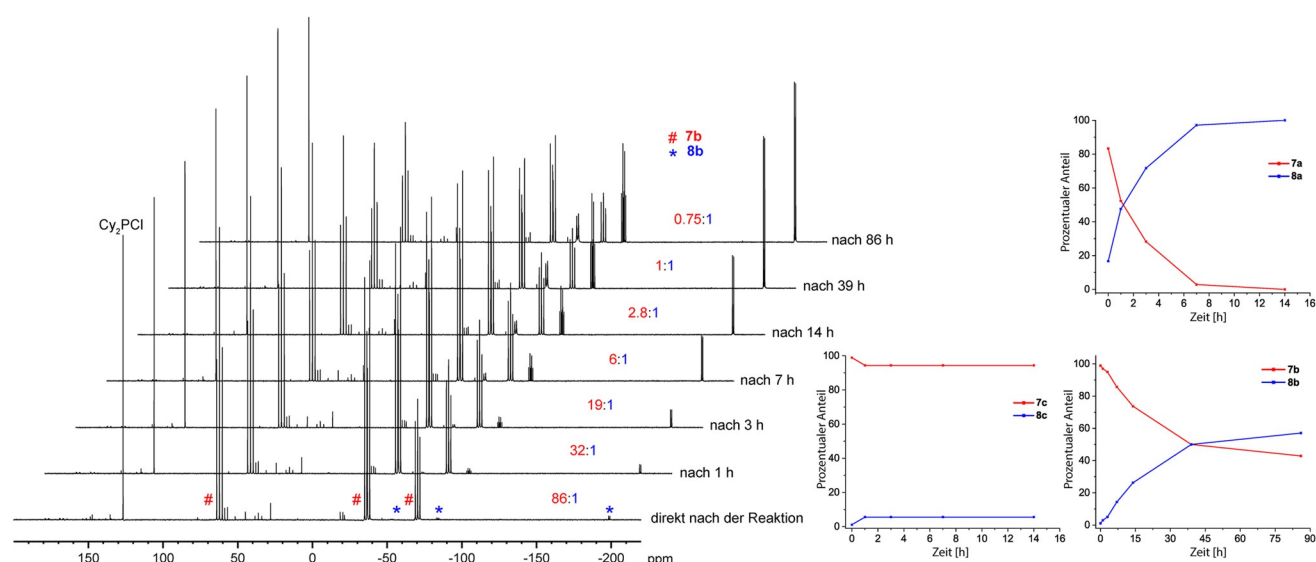


Abbildung 3. ³¹P{¹H}-NMR-Spektren der Reaktion von **[5]** mit Cy₂PCl direkt nach der Reaktion und nach Thermolyse bei 60 °C (links) und aufgetragene prozentuale Verhältnisse von Produkten nach der Thermolyse der Reaktionsgemische der Reaktionen von **[5]** mit R₂PCl (R = Ph, Cy, ^tBu) bei 60 °C (rechts).

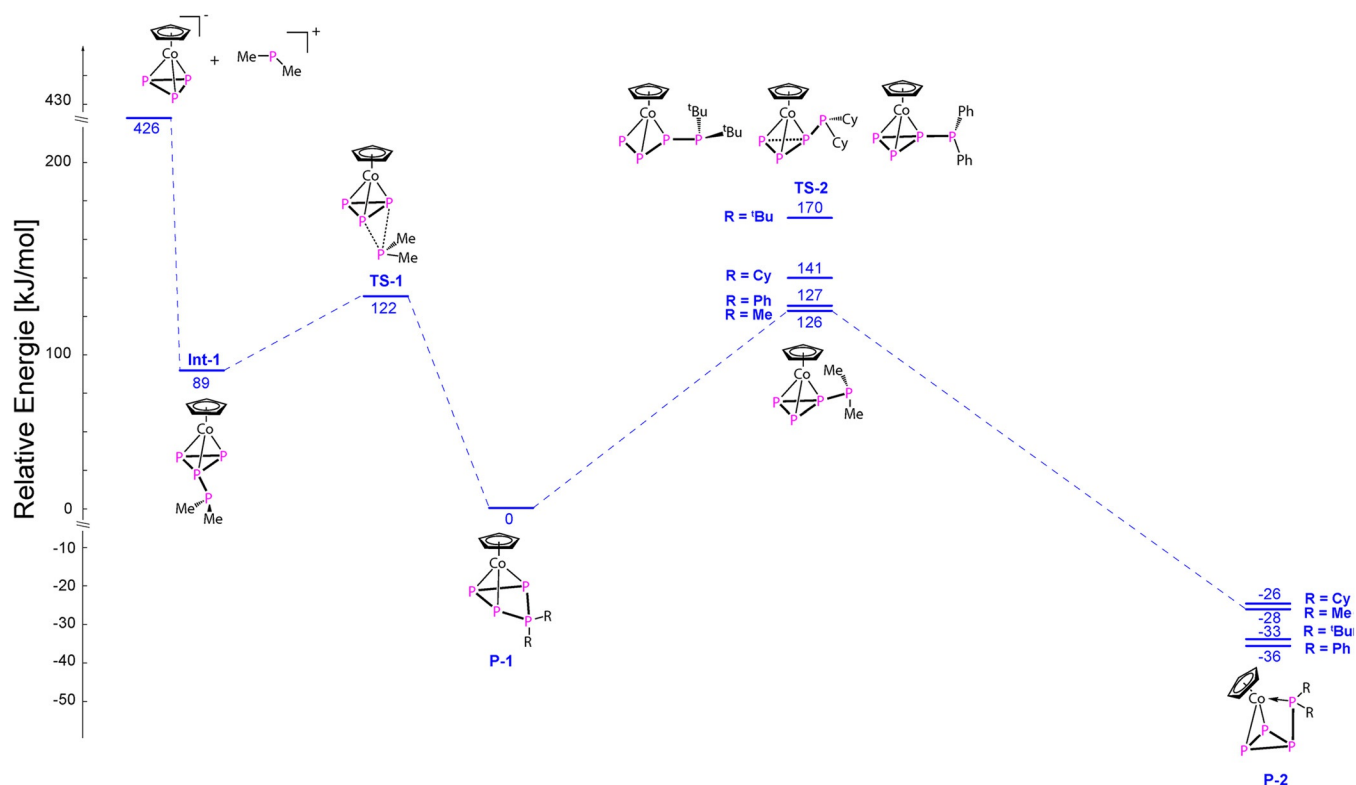


Abbildung 4. Berechneter Reaktionsmechanismus für die Reaktion von $\text{Cp}^{\text{H}}\text{CoE}_3^-$ (**E-1**) mit Me_2P^+ (**E-2**) auf dem B3LYP-D3BJ/def2-TZVP-Niveau der Theorie (Details siehe Hintergrundinformationen). Lösungsmittelleffekte wurden über das polarisierbare Kontinuummodell (CPM) einbezogen. Energiewerte sind nach **P-1** referenziert. Weitere Intermediate und Übergangszustände sind weggelassen (vgl. Hintergrundinformationen). Die relative Energie der Übergangszustände für $[\text{Cp}^{\text{H}}\text{CoP}_4\text{R}_2]$ ($\text{R} = \text{t-Bu, Cy, Ph}$; **TS-2**) und die Endprodukte **P-2** sind ebenfalls dargestellt.

zusätzlicher Übergangszustand modelliert werden konnten, die eine Drehung der $\{\text{PMe}_2\}$ -Einheit entlang der P-P-Bindung repräsentieren, bevor die Optimierung zu **P-1** (vgl. Hintergrundinformationen) führte. Die $\{\text{PMe}_2\}$ -Einheit migriert zu einem E-Atom über den Übergangszustand **TS-2**, der 126 (P) bzw. 138 kJ mol^{-1} (As) energiereicher ist, und es werden die Produkte **P-2** gebildet. Auch für $\text{E} = \text{P}$ konnten weitere Intermediate und Übergangszustände modelliert werden, die alle energieärmer sind als **TS-2** und hauptsächlich Rotationsprozesse der $\{\text{PMe}_2\}$ -Einheit darstellen (vgl. Hintergrundinformationen). Im Vergleich zu **P-1** sind die Endprodukte **P-2** um 28 bzw. 39 kJ mol^{-1} für $\text{E} = \text{P}$ bzw. As energieärmer, und die Umsetzung von **P-1** zu **P-2** ist insgesamt exotherm. Bei den anderen Substituenten am Elektrophil (Ph, Cy, t-Bu) verläuft die Bildung aller sechs Produkte **P-2** im Verhältnis zu ihrem jeweiligen **P-1** exotherm. Die Cyclohexyl-substituierten Spezies sind weniger begünstigt (-26 (P) und -30 kJ mol^{-1} (As)), gefolgt von den *tert*-Butyl-substituierten (-33 (P) und -35 kJ mol^{-1} (As)) und den Phenyl-substituierten, die die am meisten begünstigten sind (-36 (P) und -47 kJ mol^{-1} (As)).^[21] Nichtsdestotrotz bestimmt der höchste Übergangszustand (**TS-2**) zwischen **P-1** und **P-2**, wie leicht die Umsetzung von **P-1** zu **P-2** stattfinden kann. Die höchste Energie weist das *tert*-Butyl-Derivat (170 (P) und 176 kJ mol^{-1} (As)) auf, gefolgt vom Cyclohexyl-Derivat (141 (P) und 145 kJ mol^{-1} (As)), während das Phenyl-substituierte Derivat die niedrigste Aktivierungsbarriere aufweist (126 (P) und 128 kJ mol^{-1} (As)). Die Ergebnisse sind in guter Über-

einstimmung mit den experimentellen Beobachtungen für die Reaktionen der Cp^{H} -Derivate **[5]** und **[6]** mit R_2PCl (Ph, Cy, t-Bu). Die Umsetzung der Phenyl-substituierten Spezies **7a** und **9a** zu **8a** bzw. **10a** läuft bei Raumtemperatur und kurzen Thermolysezeiten viel schneller ab, und schlussendlich konnten nur **8a** und **10a** isoliert werden. Während die Cyclohexyl-Derivate **7b** und **9b** teilweise bei Raumtemperatur, jedoch nur nach langer Zeit oder langen Thermolysezeiten, zu **8b** und **10b** umgesetzt werden konnten, konnte innerhalb des Untersuchungszeitraumes keine vollständige Umsetzung beobachtet werden. Für die *tert*-Butyl-Derivate **7c** und **9c** können Spuren von **8c** und **10c** nach einer langen Zeit bei Raumtemperatur oder nach einer Thermolyse detektiert werden.

Die Insertion eines Chlorophosphans oder eines in situ gebildeten, von einem Chlorophosphan ausgehenden Phosphoniumions in einen *cyclo-P_n*-Liganden wurde nur für die Reaktion des anionischen Cobaltkomplexes $[\text{K}(18\text{-c-6})][(\text{PHDI})\text{Co}(\eta^4\text{-P}_4)]$, welche $[(\text{PHDI})\text{Co}(\eta^4\text{-P}_3\text{R}_2)]^{[4,22]}$ ergibt, von Wolf et al. und von uns selbst für die Reaktion mit dem neutralen Nickelkomplex $[\text{Cp}^{\text{H}}\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ berichtet, welcher kationische Spezies des Typs $[\text{Cp}^{\text{H}}\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_4\text{R}_2)]^+$ ergibt.^[23] Letztere Komplexe sind isoelektronisch und isostrukturell zu **7a-c**, stellen jedoch die Endprodukte ihrer Reaktionen dar, und weitere Umlagerungen zu Spezies analog zu **8a-c**, welche nach einer neuartigen Ringkontraktionsreaktion gebildet werden, wurden nicht identifiziert. Ein ähnliches Strukturmotiv wie für letztere Komplexe wurde bereits für den kat-

ionischen Rhodiumkomplex $[(\text{triphos})\text{Rh}(\eta^2:\eta^1\text{-P}_4\text{RR}')^+]$ mit P-P-Abständen, die sehr nahe bei den für **8a** beobachteten liegen, berichtet.^[24] Man beachte, dass für $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^4\text{-P}_5\text{-GeL}_2)]$ ($\text{L} = (\text{tBuN})_2\text{CPh}$) eine Migration eines exocyclischen Germylen-Fragments in Richtung der Cp^*Fe -Einheit beobachtet wurde.^[25] Die gemischten Phosphor- und Arsenkomplexe **9a-c** und **10a-c** erweitern die Reihe der seltenen Beispiele von Komplexen, die gemischte Polypnictogenliganden enthalten, wo EP_3 ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$),^[2] $[\text{Cp}^*\text{Co}(\mu_3, \eta^4:\eta^1:\eta^1\text{-AsP}_4\text{Cp}^*)\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$,^[9] $[(\text{Cp}^*\text{Co}(\mu_3, \eta^4:\eta^1:\eta^1\text{-P}_x\text{As}_y)]$ ($x + y = 4$), $[\text{Cp}^*\text{Co}(\eta^5\text{-P}_x\text{As}_y)]$ ($x + y = 5$)^[26] und $[(\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2)_2(\mu, \eta^2:\eta^2\text{-EE}')]$ ($\text{E}/\text{E}' = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$)^[27] berichtet wurden.

Um zu untersuchen, ob sich dieses Reaktivitätsmuster von **[5]** und **[6]** auf andere halogenhaltige Spezies übertragen lässt, wurde die Reaktion von $[\text{K}(\text{thf})_{0.7}][\text{5}]$ und $[\text{K}(\text{thf})_{0.8}][\text{6}]$ mit dem Chlorosilylen $[\text{LSiCl}]$ ($\text{L} = (\text{tBuN})_2\text{CPh}$; Schema 3) untersucht. Diese Reaktionen wurden bei -80°C in THF durchgeführt, wobei zuerst ein Farbwechsel beim Erwärmen auf Raumtemperatur von Dunkelrot nach Braun bzw. von Dunkelgrün nach Braungrün festgestellt wurde. Nach entsprechender Aufarbeitung konnten $[\text{Cp}^*\text{Co}(\eta^3\text{-E}_3\text{SiL})]$ ($\text{L} = (\text{tBuN})_2\text{CPh}$, $\text{E} = \text{P}$ (**11**), As (**12**)) in kristallinen Ausbeuten von 29 bzw. 18% isoliert werden. Für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten sowohl aus einer konzentrierten Lösung von **11** in mit *n*-Pentan überschichtetem *o*-Difluorobenzol bei -30°C als auch aus einer konzentrierten Lösung von **12** in einem Gemisch von *n*-Pentan und Toluol bei -30°C erhalten werden. Die Molekülstrukturen im Festkörper (Abbildung 5) zeigen, dass das Silylen in den *cyclo*- E_3 -Liganden inseriert ist und dass neuartige viergliedrige Ringe, die aus drei Pnictogenatomen und einem Si-Atom bestehen, gebildet wurden. Alle drei E-Atome sind an Co1 koordiniert, während Si1 um 30° (**11/12**) aus der Ebene abgewinkelt ist. Der Si1-E1-Abstand beträgt 2.1682(17) Å (**11**) und 2.2853(14) Å (**12**), der Si1-E3-Abstand 2.1696(18) Å (**11**) und 2.2775(14) Å (**12**), die E1-E2-Bindung 2.2283(19) Å (**11**) und 2.4417(8) Å (**12**) und die E2-E3-Bindung 2.2032(18) Å (**11**) und 2.4243(8) Å (**12**). Alle erwähnten Abstände befinden sich im Bereich zwischen Einfach- und

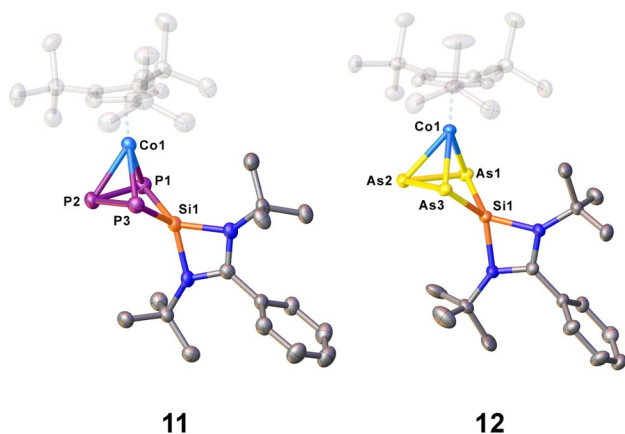
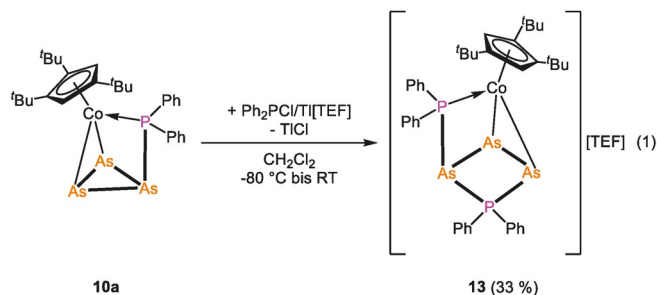


Abbildung 5. Molekülstruktur von **11** und **12** im Festkörper.^[31] H-Atome und Lösungsmittelatome wurden weggelassen. Thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet.

Doppelbindungen, was durch die errechneten WBIs im Bereich zwischen 1.01 und 1.08 (**11**) bzw. 0.98 und 1.09 (**12**) bestätigt wird. Die Verbindungen **11** und **12** stellen die ersten Komplexe dar, die über einen viergliedrigen, aus drei Pnictogenatomen und einem Siliciumatom bestehenden Ring verfügen; sie erweitern die Reihe von Pnictogen-Silicium-Heterocyclen z.B. um das von den Gruppen von H. W. Roesky bzw. Driess 2011 berichtete $[(\text{LSi})_2\text{P}_2]$ ^[28] und um sein schwereres, von unserer Gruppe 2016 berichtetes Analogon $[(\text{LSi})_2\text{As}_2]$.^[29] Letzterer Syntheseweg machte ebenfalls die anorganischen Benzolderivate $[(\text{LSi})_3\text{E}_3]$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) zugänglich.^[29] P. Roesky et al. zeigten unlängst, dass das Chlorosilylen $[\text{LSiCl}]$ ($\text{L} = (\text{tBuN})_2\text{CPh}$) zur Substitution eines P-Atoms in $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ verwendet werden kann, was zur Bildung von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^4\text{-P}_4\text{SiL})]$ führt.^[30] Allerdings stellt Verbindung **12** das erste Beispiel dar, bei dem ein As_nSiL -Heterocyclen als Ligand in einem Übergangsmetallkomplex fungiert.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **11** in THF- d_8 zeigt ein bei $\delta = -66.6$ ppm zentriertes Dublett von Dubletts sowie zwei überlappende Dubletts, die bei $\delta = -75.0$ ppm zentriert sind, mit einem integralen Verhältnis von 1:1:1 mit $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten von 213 und 262 Hz. Das Signal bei -75.0 ppm weist darüber hinaus Siliciumsatelliten mit einer $^1J_{\text{PSi}}$ -Kopplungskonstanten von 109 Hz auf. Das dazugehörige $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist ein bei $\delta = -24.6$ ppm zentriertes Triplet von Dubletts mit einer $^1J_{\text{PSi}}$ -Kopplungskonstanten von 109 Hz und einer $^2J_{\text{PSi}}$ -Kopplungskonstanten von 12 Hz auf. Das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **12** in C_6D_6 zeigt ein Singulett, das bei $\delta = -51.6$ ppm zentriert ist.

Als Machbarkeitsnachweis und um zu prüfen, ob die Komplexe mit einem *cyclo*- E_3 -Liganden und der exocyclischen $\{\text{PR}_2\}$ -Einheit weiter funktionalisiert werden können, wurde $[\text{Cp}^*\text{Co}(\eta^2:\eta^1\text{-As}_3\text{PPh}_2)]$ (**10a**) mit dem in situ gebildeten Phospheniumion PPh_2^+ (Halogenabstraktion von Ph_2PCl mit $\text{Ti}[\text{TEF}]$, $[\text{TEF}] = [\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$, siehe Gl. (1)) zur Reaktion gebracht. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in CD_2Cl_2 zeigt die Bildung von $[\text{Cp}^*\text{Co}(\eta^2:\eta^1\text{-As}_3\text{P}_2\text{Ph}_4)][\text{TEF}]$ (**13**) neben der Startverbindung und kleinen Mengen an Zersetzungsprodukten. Nach Aufarbeitung und Kristallisation konnte **13** in einer kristallinen Ausbeute von 33% isoliert werden.



Für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **13** konnten aus einer konzentrierten, mit *n*-Pentan bei Raumtemperatur überschichteten Lösung in CH_2Cl_2 erhalten werden. Die Molekülstruktur (Abbildung 6) zeigt, dass das PPh_2^+ in den *cyclo*- As_3 -Liganden von **10a** inseriert ist. Eine As-As-Kante des As_3PPh_2 -Rings koordiniert

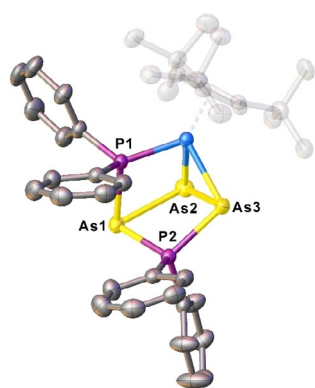


Abbildung 6. Molekülstruktur des Kations in **13**.^[31] H-Atome wurden weggelassen. Thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet.

in η^2 -Form zusammen mit der exocyclischen $\{\text{PPh}_2\}$ -Einheit in η^1 -Form am Cobaltatom. Das P2-Atom weicht von der von den Arsenatomen gebildeten Ebene um ca. 21° ab (Faltungswinkel As1-As2-As3-P2). Alle E-E-Abstände befinden sich im Bereich von Einfachbindungen, lediglich die As1-As2-Bindung ist geringfügig verlängert ($2.5758(5) \text{ \AA}$). Das ^1H -NMR-Spektrum von **13** in CD_2Cl_2 weist fünf Signale für den Cp^{III} -Liganden auf, was darauf hinweist, dass die Rotation des Cp^{III} -Liganden eingeschränkt ist (für gewöhnlich werden drei Signale beobachtet). Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum in CD_2Cl_2 zeigt zwei bei $\delta = 2.4$ und -27.1 ppm zentrierte Dubletts mit $^2J_{\text{PP}}$ -Kupplungskonstanten von 41 Hz.

Zusammenfassung

Wir konnten zeigen, dass es möglich ist, über einen präparativ deutlich leichteren Zugang und in präparativ sehr zufriedenstellenden Mengen zum anionischen Komplex $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Co}(\eta^3\text{-P}_3)]^-$ **[5]** zu gelangen, um weitere Reaktivitätsstudien durchführen zu können. Darüber hinaus war es möglich, diesen Zugang erfolgreich auf die analoge Arsen-Spezies $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Co}(\eta^3\text{-As}_3)]^-$ **[6]** auszudehnen, welche die erste anionische Verbindung mit einem *cyclo*- As_3 -Liganden als Enddeck repräsentiert. Beide Verbindungen konnten elektrophil mit Chlorophosphanen gequenchet werden, um in einem ersten Schritt Verbindungen mit einem disubstituierten *cyclo*- E_3PR_2 -Liganden in $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Co}(\eta^3\text{-E}_3\text{PR}_2)]$ ($\text{E} = \text{P}$ (**7a-c**), As (**9a-c**)) zu erhalten. Diese Komplexe neigen dazu, eine ungewöhnliche Ringkontraktionsreaktion von einem viergliedrigen Ringliganden zu Komplexen mit einem *cyclo*- E_3 -Liganden mit einer exocyclischen $\{\text{PR}_2\}$ -Einheit in $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Co}(\eta^2:\eta^1\text{-E}_3\text{PR}_2)]$ ($\text{E} = \text{P}$ (**8a-c**), As (**10a-c**)) zu durchlaufen. Diese Transformation vollzieht sich bei Raumtemperatur in Lösung oder bei erhöhten Temperaturen und hängt von den Substituenten am verwendeten Chlorophosphan ab. Ein solches Verhalten war zuvor bei anderen Komplexen mit einem P_4R_2 -Liganden nicht beobachtet worden. Außerdem erweitern die Komplexe **9a-c** und **10a-c** die Reihe der kaum bekannten Komplexe mit gemischten Phosphor- und Arsenliganden, in diesem Fall allerdings mit As als Hauptkomponente. Daher stellt die Verwendung von **[6]** eine einzigartige

Möglichkeit dar, Arsen-reiche Derivate zu erhalten. Die Umwandlungsprozesse konnten mittels NMR-Spektroskopie beobachtet werden, und der Reaktionsweg konnte durch DFT-Rechnungen erklärt werden. Außerdem wurde das Synthesekonzept auf andere halogenhaltige Hauptgruppenverbindungen wie das Chlorosilylen $[\text{LSiCl}]$ ($\text{L} = (\text{BuN})_2\text{CPh}$) ausgedehnt. So wurden der erste P_3Si - und der beispiellose As_3Si -Ring in $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Co}(\eta^3\text{-E}_3\text{SiL})]$ ($\text{E} = \text{P}$ (**11**), As (**12**)) gebildet, welche die seltene Familie bekannter Pnictogen-Silicium-Heterocyclen ergänzen. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Komplexe mit einem *cyclo*- E_3 -Liganden und einer exocyclischen $\{\text{PR}_2\}$ -Einheit noch weiter reaktiv sind und weiter funktionalisiert werden können. Als Proof of Principle konnte ein in situ gebildetes PPh_2^+ in den *cyclo*- As_3 -Liganden in **10a** inseriert werden, was den kationischen Komplex **13** ergab, welcher einen neuartigen gemischten $\text{As}_3(\text{PPh}_2)_2$ -Liganden enthält, der in $\eta^2:\eta^1$ -Form koordiniert. Dies zeigt, dass die anfänglich gebildeten Produkte ein großes Potential für Folgereaktivitäten besitzen.

Danksagung

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen der Projekte Sche 384/33-2 und 384/36-1 gefördert. M.P. und S.R. bedanken sich für ihre Doktorandenstipendien beim Fonds der Chemischen Industrie bzw. bei der Studienstiftung des Deutschen Volkes. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Elektrophile · Heterocyclen · Polypnictogene · Ringerweiterung · Umlagerungen

- [1] a) C. M. Hoidn, D. J. Scott, R. Wolf, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 1886–1902; b) F. Scalambra, M. Peruzzini, A. Romerosa in *Advances in Organometallic Chemistry* (Hrsg.: P. J. Pérez), Academic Press, San Diego, **2019**, S. 173–222; c) M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Peruzzini, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4178–4235; d) M. Seidl, G. Balázs, M. Scheer, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8406–8434.
- [2] B. M. Cossairt, M.-C. Diawara, C. C. Cummins, *Science* **2009**, *323*, 602.
- [3] U. Chakraborty, J. Leitl, B. Mühlendorf, M. Bodensteiner, S. Peltes, R. Wolf, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 3693–3697.
- [4] C. M. Hoidn, T. M. Maier, K. Trabitsch, J. J. Weigand, R. Wolf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 18931–18936; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 19107–19112.
- [5] M. Piesch, S. Reichl, M. Seidl, G. Balázs, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 16563–16568; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 16716–16721.
- [6] F. Riedlberger, S. Todisco, P. Mastroianni, A. Y. Timoshkin, M. Seidl, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 16251–16255.
- [7] M. Piesch, M. Seidl, M. Scheer, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 6745–6751.

- [8] K. A. Mandla, M. L. Neville, C. E. Moore, A. L. Rheingold, J. S. Figueroa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 15329–15333; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 15473–15477.
- [9] M. Piesch, M. Seidl, M. Stubenhofer, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 6311–6316.
- [10] B. Rink, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 71–73.
- [11] M. Di Vaira, F. Mani, S. Moneti, M. Peruzzini, L. Sacconi, P. Stoppioni, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2230–2236.
- [12] M. Piesch, S. Reichl, C. Riesinger, M. Seidl, G. Balázs, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, <https://doi.org/10.1002/chem.202100844>.
- [13] E. Mädl, G. Balázs, E. V. Peresykina, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7702–7707; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 7833–7838.
- [14] M. Piesch, F. Dielmann, S. Reichl, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 1518–1524.
- [15] Der schwarze Rückstand der Reaktion wurde in konzentrierter Salpetersäure gelöst, mit KOH neutralisiert und filtriert. Der erhaltene grüne Feststoff (Ni(OH)₂) wurde in konzentriertem Ammoniakwasser gelöst. Nach Hinzufügen einer Alkohollösung von Diacetyldioxim wurde ein rosafarbener Niederschlag des entsprechenden Nickelkomplexes erhalten.
- [16] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [17] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186–197.
- [18] O. J. Scherer, J. Braun, P. Walther, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2661–2665.
- [19] a) A. Velian, B. M. Cossairt, C. C. Cummins, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 1891–1895; b) A. Velian, C. C. Cummins, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1003; c) B. M. Cossairt, C. C. Cummins, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1595–1598; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1639–1642.
- [20] Für die Rechnungen wurde das in situ gebildete Phospheniumion als Modellsystem verwendet, anstelle der deutlich komplexeren Reaktion des Chlorophosphans mit [Cp^HCoE₃]⁻ unter Salzeliminierung.
- [21] In einigen Fällen verläuft die Umlagerung von **P-1** in **P-2** nicht in einem Schritt über **TS-2**. Da **TS-2** die höchste Barriere darstellt, wurden keine weiteren Intermediate und Übergangszustände mehr modelliert.
- [22] C. G. P. Ziegler, T. M. Maier, S. Pelties, C. Taube, F. Hennersdorf, A. W. Ehlers, J. J. Weigand, R. Wolf, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 1302–1308.
- [23] C. Riesinger, L. Dütsch, G. Balázs, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 17165–17170.
- [24] P. Barbaro, A. Ienco, C. Mealli, M. Peruzzini, O. J. Scherer, G. Schmitt, F. Vizza, G. Wolmershäuser, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5195–5210.
- [25] R. Yadav, B. Goswami, T. Simler, C. Schoo, S. Reichl, M. Scheer, P. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 10207–10210.
- [26] C. Schwarzmaier, M. Bodensteiner, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 290–293; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 295–299.
- [27] L. Dütsch, Ch. Riesinger, G. Balázs, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, <https://doi.org/10.1002/chem.202100663>.
- [28] a) S. Inoue, W. Wang, C. Präsang, M. Asay, E. Irran, M. Driess, J. Am. Chem. Soc. **2011**, *133*, 2868–2871; b) S. S. Sen, S. Khan, H. W. Roesky, D. Kratzert, K. Meindl, J. Henn, D. Stalke, J.-P. Demers, A. Lange, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2322–2325; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2370–2373.
- [29] A. E. Seitz, M. Eckhardt, A. Erlebach, E. V. Peresykina, M. Sierka, M. Scheer, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10433–10436.
- [30] R. Yadav, T. Simler, S. Reichl, B. Goswami, C. Schoo, R. Köppe, M. Scheer, P. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 1190–1195.
- [31] Die Hinterlegungsnummern CCDC 2068508, 2068509, 2068510, 2068511, 2068512, 2068513, 2068514, 2068515, 2068516, 2068517, 2068518 und 2068519 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: 15. März 2021

Akzeptierte Fassung online: 7. Mai 2021

Endgültige Fassung online: 1. Juni 2021