

Reaktivität von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]$ gegenüber Carbenen, Silylenen und Germylenen

Stephan Reichl, Christoph Riesinger, Ravi Yadav, Alexey Y. Timoshkin, Peter W. Roesky, und Manfred Scheer*

Professor Wolfgang A. Herrmann zum 75. Geburtstag gewidmet

Abstract: Das Reaktionsverhalten von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]$ (**I**) ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) gegenüber Carbenen und ihren schwereren Analoga wurde untersucht. Die Reaktion von **I** mit NHCs (NHCs = N-heterocyclische Carbene) gibt die ersten Substitutionsprodukte von Polyarsen-Ligandkomplexen mittels NHCs $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^4\text{-As}_5\text{NHC})]$ (**1a**: NHC = IMe = 1,3,4,5-Tetramethylimidazolin-2-yliden, **1b**: NHC = IMes = 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-yliden). Im Gegensatz dazu führt die Reaktion von **I** mit $^{\text{Et}}\text{CAAC}$ ($^{\text{Et}}\text{CAAC} = 2,6\text{-Diisopropylphenyl-}4,4\text{-diethyl-}2,2\text{-dimethyl-pyrrolidin-}5\text{-yliden}$) zu einer Fragmentierung und Bildung einer neuartigen As_6 -sägebockartigen Verbindung $[\text{As}_2(\text{As}^{\text{Et}}\text{CAAC})_4]$ (**2**). Die Reaktion von $(\text{LE})_2$ ($\text{L} = \text{PhC}(\text{N}^t\text{Bu})_2$; $\text{E} = \text{Si, Ge}$) mit **I** resultiert in einer Umlagerung und einer Insertion von LE-Fragmenten, was zur Bildung einzigartiger silizium- (**4**: $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^4\text{-As}_4\text{SiL})]$, **5a**: $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^4\text{-As}_6\text{SiL})]$) und germanium-haltiger (**5b**: $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^4\text{-As}_6\text{GeL})]$) cyclischer Polyarsen-Ligandkomplexe führt.

Einleitung

1991 synthetisierte *Arduengo* das erste stabile NHC.^[1] Dieser Durchbruch in der Carben-Chemie eröffnete den Weg zu einer Vielzahl weiterer präparativer Meilensteine, die sowohl die Interessen der Anorganischen und Organischen Chemie verbinden als auch zahlreiche Klassen neuer Verbindungen wie beispielsweise Liganden in (a)symmetrischer Katalyse bereitstellen.^[2] *Bertrand* et al. trieben diese Forschung voran und synthetisierten 2005 einen neuartigen Typ von Carbenen, die sogenannten CAACs (cyclische Alkyl-Amino-Carbene).^[3] Diese Weiterentwicklung beeinflusst die Eigenschaften von Carbenen im Allgemeinen, da CAACs im Vergleich zu NHCs einen geringeren HOMO-LUMO-Abstand aufweisen.^[2b] Auf Basis ihrer elektronischen Eigenschaften sind sie sowohl stärkere σ -Donatoren als auch π -Akzeptoren.^[2a,b] Während der letzten drei Jahrzehnte wurde eine Vielzahl verschiedener NHCs und CAACs präpariert, die über unterschiedliche Substituenten zum Anpassen ihrer sterischen und elektronischen Eigenschaften verfügen.^[2a,b]

Das wissenschaftliche Interesse fokussierte sich ebenfalls auf die schwereren Homologen der Carbene. Deren Stabilisierung ist generell schwieriger und sie benötigen hierfür häufiger spezielle Substituenten wie beispielsweise Amidinat-Substituenten L ($\text{L} = \text{PhC}(\text{N}^t\text{Bu})_2$). Eine Klasse solch niedrig-valenter Silizium- und Germanium-Verbindungen sind Amidinat-stabilisierte Chloro- oder dimere Silylene/Germylene.^[4] Im Gegensatz zu NHCs oder CAACs können diese Verbindungen auch als Elektrophile reagieren (in Abhängigkeit von den Substraten).^[5] Da die Aktivierung von weißem Phosphor P_4 durch Hauptgruppenelement-Verbindungen ein aktives Thema in der Forschung repräsentiert,^[6] war es naheliegend, beide Gebiete zu verbinden, und die Reaktivität von P_4 gegenüber Carbenen und (Chloro-)Silylenen bzw. Germylenen zu untersuchen. Interessante Ergebnisse hierzu wurden u.a. von *G. Bertrand*,^[7] *H. W. Roesky*,^[8] *M. Driess*,^[9] und *R. West et al.*^[10] berichtet.

Hinsichtlich des schwereren Homologen Arsen wurde die Reaktivität von gelbem Arsen, As_4 , gegenüber Carbenen und ihren Analoga kaum untersucht. Nur sehr wenige Beispiele von Arsen-Silizium- oder -Germanium-Verbindungen wurden bisher berichtet wie beispielsweise $[\text{As}_{10}(\text{LSi}(\text{TMS})_2)_3]$ ^[11] ($\text{TMS} = \text{SiMe}_3$), $[\text{As}_2(\text{SiL})_2]$,^[12] $[\text{As}_3(\text{SiL})_3]$ ^[12] ($\text{L} = \text{PhC}(\text{N}^t\text{Bu})_2$) durch unsere Gruppe und $[\text{As}_4(\text{SiMe}_3)_4]$ ^[10] durch *R. West* sowie $[\text{As}_2(\text{GeL}'')_2]$ ^[13] ($\text{L}'' = \text{CH}[\text{CMeNDipp}]_2$) durch *H. Grützmaier* und *M. Driess*

[*] Dr. S. Reichl, M. Sc. C. Riesinger, 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/startseite/index.html>

Dr. R. Yadav, Prof. Dr. P. W. Roesky
Institute of Inorganic Chemistry, Karlsruhe Institute of Technology
(KIT)
Engesserstraße 15, 76131 Karlsruhe (Deutschland)

Dr. R. Yadav
School of Chemistry, Indian Institute of Science Education and
Research Thiruvananthapuram
Thiruvananthapuram-695551, Kerala (Indien)

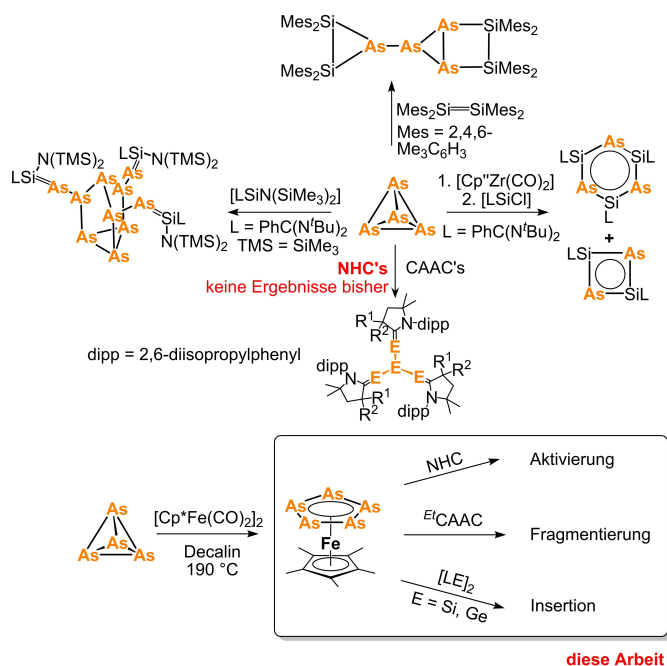
Prof. A. Y. Timoshkin
Institute of Chemistry, Saint Petersburg State University
Universitetskaya emb. 7/9, 199034 St. Petersburg (Russland)

© 2023 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.

(Schema 1). Insbesondere im Hinblick auf die Aktivierung von As_4 mittels NHCs und CAACs sowie durch Germylene gibt es eine erhebliche wissenschaftliche Lücke, obgleich wir unlängst erste Ergebnisse hinsichtlich der Reaktivität von As_4 mit CAACs berichten konnten.^[14] Gründe für diese Diskrepanz sind die schwierige Handhabung von gelbem Arsen und das Fehlen eines geeigneten NMR-aktiven Kerns zur Überwachung von Reaktionen bei As_4 -Konvertierungen im Vergleich zu P_4 -Reaktionen. Ein interessantes Übergangsmetall-Derivat von As_4 ist Pentaarsaferrocen $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]$ (**I**, $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$), eine lichtstabile Verbindung, die viel leichter zu handhaben ist als As_4 . Interessanterweise wurde ihre Reaktivität gegenüber niedrig-valenten Gruppe 14-haltigen Verbindungen bisher nicht untersucht. $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]$ (**I**) kann mit geringem Aufwand präpariert werden und stellt einen der sehr wenigen Enddeck- As_n -Ligandkomplexe mit einer vielseitigen und sterisch zugänglichen *cyclo*- As_5 -Einheit dar.

Vor dem Hintergrund der Reaktivität von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (**II**) gegenüber Carbenen,^[15] LECl and $(\text{LE})_2$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$; $\text{L} = \text{PhC}(\text{N}^i\text{Bu})_2$)^[16,17] stellt sich die Frage, ob das Reaktionsverhalten des As-Derivats (**I**) dem seines leichteren P-Homologen (**II**) ähnelt oder von diesem abweicht.

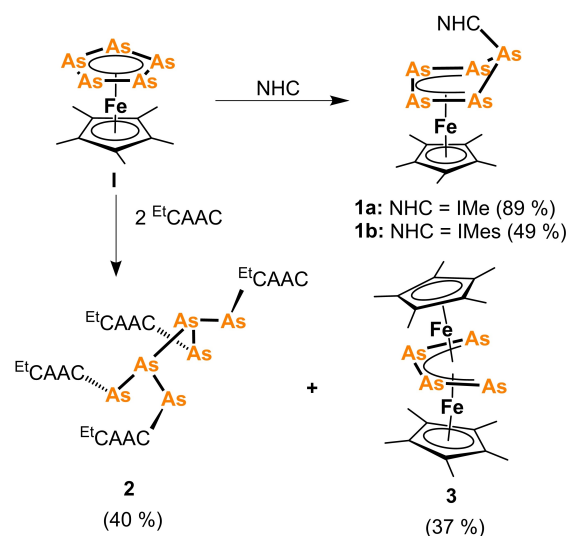
Hier berichten wir über die Reaktivität von **I** gegenüber ausgewählten NHCs und CAACs sowie niedrig-valenten dimeren Silylenen und Germylenen, welche zu neuartigen Polyarsen-Silizium- und -Germanium-Komplexen sowie zu einem einzigartigen CAAC-stabilisierten As_6 -sägebockartigen Molekül führt.



Scheme 1. Reaktivität von gelbem Arsen (As_4) (oben) sowie von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]$ (**I**) (unten) gegenüber Carbenen und ihren Analoga.

Ergebnisse und Diskussion

Durch das Mischen einer äquimolaren Lösung von **I** mit dem NHC IMe (1,3,4,5-Tetramethylimidazolin-2-yliden) in THF bei Raumtemperatur kam es zu einem sofortigen Farbwechsel von grün nach rotbraun. Nach dem Aufarbeiten (vgl. Hintergrundinformationen) werden braune Kristalle von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^4\text{-As}_5\text{IMe})]$ (**1a**) in einer Ausbeute von 89 % erhalten (Schema 2). Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **1a** zeigt eine $\eta^4\text{-As}_5\text{IMe}$ -Einheit, die eine Briefumschlag-Geometrie mit vier Arsenatomen in der mit dem Cp^*Fe -Fragment koordinierenden Ebene aufweist, wobei das Arsenatom, das sich außerhalb der Ebene befindet, das NHC trägt (Abbildung 1). Die neugebildete As–C-Bindung entspricht mit einer Länge von 1.982(3) Å derjenigen einer Arsen-Kohlenstoff-Einfachbindung.^[18] Die As–As-Bin-



Scheme 2. Reaktivität von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]$ (**I**) gegenüber IMe, IMes und EtCAAC . Ausbeuten sind in Klammern angegeben.

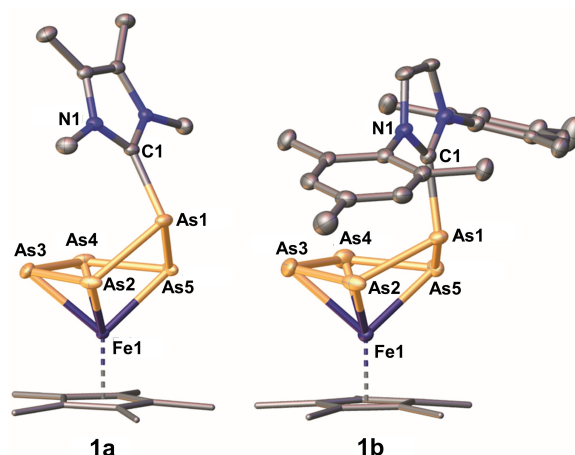


Abbildung 1. Molekülstrukturen von **1a** und **1b** im Festkörper. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die Cp^* -Liganden sind als Drahtgitter-Modell gezeichnet. Thermische Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet.

dingungslängen von 2.3623(6)–2.4376(3) Å befinden sich im Bereich einer Einfach- und einer Doppelbindung.^[18,19] Im Gegensatz zu vorangegangenen Untersuchungen der Reaktivität von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3)]$ gegenüber IMe,^[15] wofür in Lösung ein Gleichgewicht beobachtet wurde, ist das Gleichgewicht in diesem Fall ausschließlich auf der Seite der Bildung von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^4\text{-As}_5\text{IMe})]$ (**1a**) verschoben, da sich im ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung (Abbildung S1) kein Ausgangsstoff **I** nachweisen lässt. Gleiches gilt für die Verwendung des schwächeren Donors IMes (1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazolin-2-yliden). Die Farbe der Reaktionslösung erfährt eine drastische Veränderung und Kristalle von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^4\text{-As}_5\text{IMes})]$ (**1b**) können bei -80°C erhalten werden, wobei die Kristallinität bei höheren Temperaturen verloren geht.

Quantenchemische Rechnungen auf dem B3LYP/6-31G**-Niveau der Theorie lassen darauf schließen, dass die Reaktion von **I** mit beiden NHCs bei Raumtemperatur exotherm und exergonisch ist (Tabelle 1); die Wechselwirkung mit IMes ist um 33 kJ mol^{-1} stärker energetisch begünstigt als mit IMe. Die Standard-Gibbs-Energien beider Prozesse sind bei 298.15 K exergonisch. Das Gleichgewicht ist in Richtung der Bildung von **1a** und **1b** (die entsprechenden Werte der Gleichgewichtskonstanten sind $3.6 \cdot 10^5$ und $2.8 \cdot 10^7$) verschoben, was qualitativ mit den experimentellen Beobachtungen übereinstimmt.

Die Röntgenstrukturanalysen von **1a,b** weisen auf isostrukturelle Komplexe, wie den Phosphor-Analoga,^[14] mit ähnlichen Bindungslängen hin (Tabelle S3 und S5). Ein kleinerer Unterschied in der Festkörperstruktur ist in der Briefumschlagstruktur der As₅-Einheit zu finden (Abbildung 1). Während in **1a** das NHC-tragende Arsenatom aus der Ebene um $56.59(2)^\circ$ abgewinkelt ist, ist der entsprechende Winkel in **1b** mit $41.59(3)^\circ$ kleiner. Insbesondere stellen die Komplexe **1a** und **1b** die ersten NHC-funktionalisierten Polyarsenid-Ligandkomplexe dar.

Wenn die NHCs durch ^{Et}CAAC (2,6-Diisopropylphenyl)-4,4-diethyl-2,2-dimethyl-pyrrolidin-5-yliden) in der Reaktionsführung ersetzt werden, wird bei -80°C in THF eine

intensiv leuchtend-grünen Farbe der Reaktionslösung beobachtet (Schema 2). Beim Erwärmen auf Raumtemperatur ändert sich die Farbe von grün nach rot. NMR- und massenspektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung weisen darauf hin, dass diese das Ausgangsmaterial **I** und eine zusätzliche Cp*Fe- bzw. eine ^{Et}CAAC-haltige Spezies enthält. Bei Verwendung von zwei Äquivalenten ^{Et}CAAC ist die Startverbindung **I** nicht mehr nachweisbar. Nach der anschließenden Aufarbeitung und Kristallisation (vgl. Hintergrundinformationen) können die beiden Verbindungen As₆(^{Et}CAAC)₄ (**2**) bzw. $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_2\{\mu,\eta^{4,4}\text{-As}_4\}]$ (**3**) in Ausbeuten von 40 bzw. 37 % isoliert werden (Schema 2).

Gemäß DFT-Rechnungen ist der Prozess der Wechselwirkung von **I** mit zwei Äquivalenten ^{Et}CAAC unter Bildung von **2** und **3** bei Raumtemperatur energetisch begünstigt und stark exergonisch (Tabelle 1). Der analoge Prozess ist mit 30 kJ mol^{-1} exergonisch, wenn durch die Reaktion von **I** mit zwei Äquivalenten ^{Et}CAAC zwei As(^{Et}CAAC)₂-Radikale anstelle von **2** gebildet werden. Im Gegensatz dazu ist die Dimerisierung von zwei Radikalen As(^{Et}CAAC)₂ unter Bildung von **2** stark exergonisch. Daher ist die *in situ* Bildung des Radikals thermodynamisch zwar erlaubt, die Rekombinierung der Radikale ist jedoch viel stärker begünstigt.

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **2** gibt ein einzigartiges ^{Et}CAAC-stabilisiertes As₆-sägebockartiges Molekül wider (Abbildung 2). Alle As–As-Bindungsabstände in **2** sind mit 2.4313(3)–2.4418(3) Å sehr nahe bei einer Einfachbindung.^[18] Die As1–As2-Bindungslänge beträgt 2.4418(3) Å und weist im Vergleich zu den anderen As–As-Bindungsabständen keine wesentliche Verlängerung auf. Die entsprechenden As–C-Abstände von 1.865(2)/1.869(2) Å liegen zwischen denen einer Einfach- und einer Doppelbindung.^[17,19] Die Flügelspitzen-Arsenatome As4 und As3/As5 und As6 befinden sich mit $96.76(2)^\circ/95.93(2)^\circ$ nahezu im rechten Winkel zueinander und sind über As1/As2 miteinander verbunden. Ein Torsionswinkel von $57.49(1)^\circ$ (As1–As3–As4 gegenüber der As2–As5–As6-Ebene) weist im Festzustand auf das Vorhandensein einer Gauche-Konformation in der sägebockartigen Struktur hin.

Tabelle 1: Standard-Gasphasen-Reaktionsenthalpien ΔH°_{298} , Gibbs Energien ΔG°_{298} in kJ mol^{-1} und Reaktionsentropien ΔS°_{298} in $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ausgewählter Reaktionen. B3LYP/6–31G**-Niveau der Theorie.

Reaktion	ΔH°_{298}	ΔS°_{298}	ΔG°_{298}
I + IMe = 1a	–83.9	–174.8	–31.7
I + IMes = 1b	–116.8	–249.1	–42.5
I + ^{Et} CAAC = 1c	–96.5	–221.5	–30.4
2 I + 4 ^{Et} CAAC = 2 + 3	–517.9	–918.2	–244.1
2 I + 4 IMe = 2 IMe + 3	–114.7	–682.6	88.8
2 I + 4 IMes = 2 IMes + 3	–146.8	–1005.2	152.9
2 = 2 As(^{Et} AsCAAC) ₂	312.7	332.8	213.5
II + IMe = 1aP	–39.2	–170.3	11.6
II + IMes = 1bP	–27.9	–192.1	29.4
II + ^{Et} CAAC = 1'	–4.9	–202.6	55.5
2 II + 4 ^{Et} CAAC = 2P + 3P	–202.3	–779.2	30.0
2 II + 4 IMe = 2P IMe + 3	–63.4	–617.1	120.6
2 II + 4 IMes = 2P IMes + 3	87.7	–840.4	338.2
2P = 2 P(^{Et} CAAC) ₂	28.2	292.7	–59.1

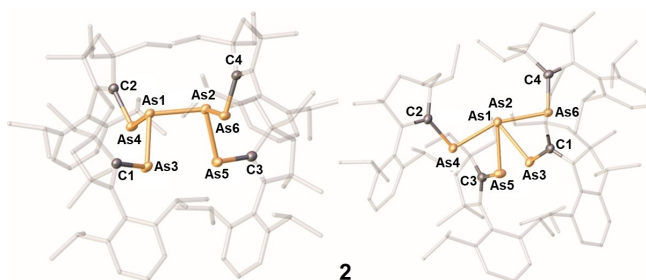


Abbildung 2. Molekülstruktur von **2** im Festkörper (links: Seitenansicht; rechts: Ansicht entlang der As1–As2-Bindung). H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die ^{Et}CAAC-Moleküle sind als Drahtgitter-Modell gezeichnet, aus Gründen der Klarheit mit einer Transparenz von 20%. Thermische Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet.

Verbindung **2** wird in Form gelber Platten erhalten, die in *n*-Hexan, Toluol, Diethylether sowie THF löslich sind und in Lösung unter Lichteinfluss zu grauem Arsen zerfallen, jedoch unter Inertgasatmosphäre als Festkörper bei Raumtemperatur gelagert werden können. ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen von **2** weisen Signale von vier ^{Et}CAAC-Substituenten (Abbildung S3) auf, was eine gauche-artige Konformation der CAAC-Gruppen in Lösung nahelegt und sie chemisch nicht äquivalent machen, wobei eine Rotation verhindert ist. Massenspektrometrische Messungen von **2** weisen auf die Bildung eines dem Kation [As₃^{Et}CAAC₂]⁺ entsprechenden Peaks hin, was auf die Bildung von **2** mittels der Dimerisierung von zwei [As₃^{Et}CAAC₂] Radikalen hindeutet. Das kann gleichzeitig eine Erklärung für die intensive leuchtende Farbe sein, die auftritt, wenn **1** mit ^{Et}CAAC bei –80 °C reagiert. Es ist anzumerken, dass verwandte, allerdings anionische Spezies des Typs [(R₂C=P)₂Pn][–] (Pn = N, P, As, Sb; R = H, Me, CF₃, SiH₃, SiMe₃, SiF₃) in der Literatur bekannt sind.^[20] Interessanterweise zeigt eine ESR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung bei –80 °C keine Signale und trotz zahlreicher Versuche war es nicht möglich, während der Aufarbeitung bei niedriger Temperatur ein Intermediat zu isolieren. Die Dissoziation von **2** zu zwei Radikalen durch Aufbrechen der As–As-Bindung ist um 319 kJ mol^{–1} (pro Mol von **2**) endotherm. Daher ist dieser Prozess bei Raumtemperatur thermodynamisch nicht begünstigt. Die Gleichgewichtskonstante der Dissoziation beträgt bei 298.15 K lediglich 10^{–38}, was in guter Übereinstimmung mit dem Fehlen von Signalen im ESR-Spektrum in Lösung ist und eine sehr niedrigen Konzentration von Radikalen im Gasphasengleichgewicht nahelegt.

Verbindung **3** repräsentiert einen As₄-haltigen Tripledecker-Komplex. Ähnliche Komplexe mit sterisch anspruchsvolleren Cp-Liganden wurden in der Literatur beschrieben.^[20] Allerdings eröffnet die Syntheseroute gemäß Schema 2 einen Weg zu seinem Cp*-Derivat, welches bisher nicht zugänglich war.

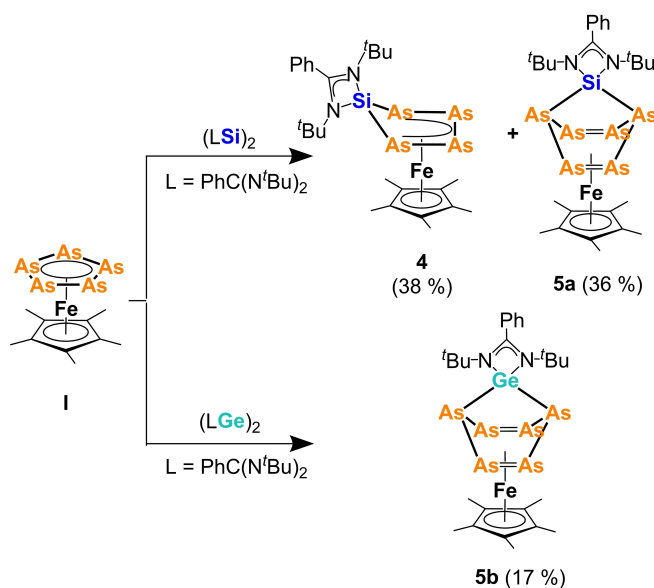
Leider waren Kristalle von **3** aufgrund von Verzwilligungen von minderer Qualität und trotz zahlreicher Versuche gelang es nicht, geeignete Kristalle für bessere Messungen zu erhalten. Daher werden hier die Bindungsparameter nicht näher diskutiert. Trotzdem konnte die atomare Konnektivität in **3** zweifelsfrei bestimmt werden und die Elementarzellenparameter können angegeben werden (Abbildung S16, Tabelle S2).

Im Gegensatz dazu führt die Reaktion des Phosphorkomplexes [Cp*Fe(η⁵-P₅)] (**II**) mit ^{Et}CAAC nicht zu einer Fragmentierung, sondern zur Bildung des Carben-Addukts [Cp*Fe(η⁴-P₅^{Et}CAAC)] (**I'**) (Abbildung S20). Ähnlich wie in einem früheren Bericht über NHC-Wechselwirkungen mit **II**^[15] liegt auch hier ein Gleichgewicht zwischen **II** und ^{Et}CAAC vor. VT-³¹P{¹H}-NMR-Untersuchungen in Toluol-d₈ zeigen ein Verhältnis von **II** zu **I'** von 1:5 (193 K) zu 1:7 (313 K) (Abbildung S20) (Zersetzung oberhalb von 313 K). Ein Phosphor-Analogon von **2** kann allerdings nicht nachgewiesen werden. DFT-Rechnungen weisen darauf hin, dass der Prozess der Bildung von **2P** und **3P** endergonisch ist (Tabelle 1).

Angew. Chem. 2024, 136, e202316117 (4 of 6)

Im Anschluss daran verglichen wir das Reaktionsverhalten von **I** und **II** gegenüber dimeren Tetrylenen.^[16,17] Zu diesem Zweck wurde die Reaktion von **I** gegenüber (LE)₂,^[4d,e] (L = PhC(N^tBu)₂; E = Si, Ge) untersucht (Schema 3). Die Reaktion von **I** mit (LSi)₂ (und LSiCl; vgl. Hintergrundinformationen) führt bei –80 °C zu einem umgehenden Farbwechsel von grün nach rot. Nach dem Erwärmen des Gemisches auf Raumtemperatur über Nacht und anschließender Aufarbeitung (vgl. Hintergrundinformationen) konnten die Komplexe [Cp*Fe(η⁴-As₄SiL)] (**4**) und [Cp*Fe(η⁴-As₆SiL)] (**5a**) als dunkelgrüne Blöcke (**4**) bzw. Platten (**5a**) isoliert werden (Schema 3).

Die Struktur von **4** im Festkörper (Abbildung 3) zeigt die Bildung einer einzigartigen Briefumschlag-Einheit



Schema 3. Reaktivität von [Cp*Fe(η⁵-As₅)] (**I**) gegenüber (LSi)₂ und (LGe)₂ (L = PhC(N^tBu)₂). Die Ausbeuten sind in Klammern angegeben.

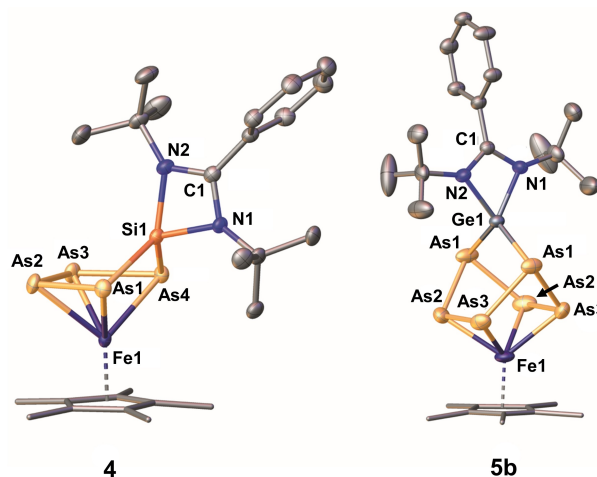


Abbildung 3. Molekülstrukturen von **4** und **5b** im Festkörper. H-Atome wurden aus-Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die Cp*-Liganden sind als Drahtgitter-Modell gezeichnet. Thermische Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% angegeben.

© 2023 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

[As₄SiL], die η⁴-artig mit vier Arsenatomen an das [Cp*Fe]-Fragment koordiniert (Abbildung 3). Die Silizium-Arsen-Bindungsabstände von 2.2855(7) Å (As1–Si1) bis 2.2792(7) Å (As4–Si1) befinden sich zwischen denen einer Einfach- und einer Doppelbindung.^[18,19] Die As–As-Bindungslängen (2.3579(4) Å bis 2.3866(4) Å) weisen Doppelbindungscharakter auf.^[19] Die Molekülstruktur von **5a** im Festkörper (Abbildung S18) zeigt einen neuartigen Norbornadien-artigen As₆SiL-Liganden, der über zwei Arsen-Handeln (d(As2–As3)=2.3751(9) Å) verfügt, die an die Cp*Fe-Einheit koordinieren und von einem As₂SiL-Fragment verbrückt werden (Abbildung S17). Die Arsen-Silizium-Abstände von 2.3055(15)/2.3047(17) Å sind dem Abstand in **4** vergleichbar, der eine verkürzte Einfachbindung repräsentiert.^[18]

²⁹Si{¹H}-NMR-Untersuchungen der Reaktionslösung geben Hinweis auf eine selektive Reaktion mit lediglich zwei Silizium-haltigen Spezies **4** und **5a** (Abbildung S21). Das Singulett bei δ=45.9 ppm kann **4** mit einer ähnlichen NMR-chemischen Verschiebung wie dem analogen Phosphorkomplex zugeordnet werden.^[16] Das Signal bei δ=85.9 ppm im ²⁹Si{¹H} NMR -Spektrum (Abbildung S12) steht für die Verbindung **5a**. Dieser Komplex kann nach der Kristallisation aus THF/*n*-Pentan und Lagerung bei 8 °C selektiv als dunkelgrüne Platten in einer Ausbeute von 36 % isoliert werden. ¹H- und ²⁹Si{¹H}-NMR-Untersuchungen der isolierten Kristalle bestätigen die zuvor vorgenommene Zuordnung von Komplex **5a**. Aufgrund der geringfügig unterschiedlichen Löslichkeit von **4** und **5a** kann Komplex **4** mittels anschließender Aufarbeitung von **5a** getrennt werden (vgl. Hintergrundinformationen). Die ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektroskopie der von **4** erhaltenen Kristalle zeigt lediglich ein Singulett bei δ=46.1 ppm (Abbildung S11). ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **4** weisen allerdings auf das Vorhandensein einer zweiten Cp*-haltigen Spezies hin, die dem Ausgangsmaterial **I** als mutmaßliches Zersetzungsprodukt zugeschrieben werden kann (Abbildung S5 und S9). Wegen der ähnlichen Löslichkeit von **4** und **I** sowie der Lichtempfindlichkeit von **4** in Lösung konnte letzterer Komplex leider nicht in analytisch reiner Form erhalten werden.

Nach unserem besten Wissen handelt es sich bei den beiden Komplexen **4a** und **5a** sowohl um die ersten fünfgliedrigen As₅SiL-^[21] als auch um die ersten Norbornadien-ähnlichen, in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen stabilisierten As₆SiL-Liganden.

Die Reaktion des dimeren Germylens (LGe)₂ (L = PhC(N^tBu)₂) mit **I** gibt das isostrukturelle (mit **5a**) Ge-Derivat [Cp*Fe(η⁴-As₆GeL)] (**5b**). Allerdings ist die entstandene rote Reaktionslösung sehr luft-, licht- und feuchtigkeitsempfindlich. Die ¹H-NMR-Spektren der Reaktionslösung zeigen die Bildung mehrerer verschiedener Spezies mit einer Cp*- oder *tert*-butyl-haltigen Einheit (Abbildung S22). Unter Zuzutmachen der unterschiedlichen Löslichkeiten der gebildeten Produkte (vgl. Hintergrundinformationen für die Aufarbeitung) konnten Einkristalle von **5b** aus einer mit *n*-Pentan überschichteten und bei 8 °C unter Lichtausschluss gelagerten THF-Lösung erhalten werden. Leider war es nicht möglich, andere Spezies zweifelsfrei zu identifizieren. Bemerkenswerterweise zeigt die (LIFDI) Massenspektro-

metrie keine Peaks, stattdessen wurde die Bildung eines Festkörpers (mutmaßlich Germanium oder Arsen) beobachtet, der die Kanüle verstopfte.

Trotzdem wurde Komplex **5b** als braune Blöcke in einer Ausbeute von 17 % nach anschließender Aufarbeitung (vgl. Hintergrundinformationen) als einziges isolierbares Produkt erhalten. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **5b** zeigt ein isostrukturelles Strukturmotiv zu **5a**, wenn Silizium (**5a**) durch Germanium (**5b**) ersetzt wird (Abbildung 3). Die entsprechenden Ge–As-Bindungsabstände von 2.3775(8)–2.3876(3) Å weisen auf einen Einfach- bis Doppelbindungscharakter hin.^[18,19] Daher kann Pentaarsferrocen **I** als Polyarsen-Quelle zur Bildung des neuartigen Norbornadien-ähnlichen Germylen-Polyarsanid-Komplexes **5b** verwendet werden, der die erste Verbindung seiner Art repräsentiert.

Zusammenfassung

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass der Polyarsen-Komplex [Cp*Fe(η⁵-As₅)] (**I**) ein wertvolles Ausgangsmaterial für die Synthese arsenreicher Carben-, Silylen- und Germylen-Ligandkomplexe ist. Dadurch waren neuartige neutrale Polyarsen-NHC-Addukt-Komplexe zugänglich (**1a**, **1b**). Darüber hinaus führt die Reaktion von **I** mit ^{Et}CAAC zur Fragmentierung und somit zu einem einzigartigen CAAC-stabilisierten As₆-Sägebock-Molekül [As₂-(As^{Et}CAAC)₄] (**2**). Weiterhin führt die Reaktion von **I** mit dimeren Silylenen/Germylenen (LE)₂ (E = Si, Ge) zu beispiellosen gemischten cyclischen Polyarsen-Silizium-Komplexen ([Cp*Fe(η⁴-As₄SiL)] **4**, [Cp*Fe(η⁴-As₆SiL)] **5a**) mit neuartigen As₅Si-sechsgliedrigen Ringen und einer ersten Polyarsen-Germanium-Verbindung [Cp*Fe(η⁴-As₆GeL)] (**5b**). Insgesamt gesehen ebnet **I** den Weg zu einer Vielzahl von neuartigen Gruppe 14 Arsen-Ligandkomplexen mit seltenen bis neuartigen Strukturmotiven und zeigt ein Reaktionsverhalten, das sehr stark von dem des leichteren Homologen [Cp*Fe(η⁵-P₅)] (**II**) abweicht.^[16]

Experimentelles

Die experimentelle Vorgehensweise sowie alle Analysedaten und -details der quantenchemischen Rechnungen werden in den Hintergrundinformationen beschrieben.

Danksagung

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft innerhalb der Projekte 408306858: Sche 384/38-3 und 470309834: RO 2008/21-1 und Sche 384/45-1 gefördert. S.R. und C.R. bedanken sich bei der Studienstiftung des Deutschen Volkes für Promotionsstipendien. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind in den Hintergrundinformationen zu diesem Artikel verfügbar.

- [1] A. J. Arduengo, III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [2] a) M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485–496; b) V. Nesterov, D. Reiter, P. Bag, P. Frisch, R. Holzner, A. Porzelt, S. Inoue, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9678–9842; c) D. Zhao, L. Candish, D. Paul, F. Glorius, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 5978–5988.
- [3] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705–5709.
- [4] a) C.-W. So, H. W. Roesky, J. Magull, R. B. Oswald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3948–3950; b) S. S. Sen, H. W. Roesky, D. Stern, J. Henn, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1123–1126; c) S. Inoue, J. D. Epping, E. Irran, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8514–8517; d) S. Nagendran, S. S. Sen, H. W. Roesky, D. Koley, H. Grubmüller, A. Pal, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **2008**, *27*, 5459–5463; e) S. S. Sen, A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8536–8538.
- [5] W. W. Schoeller, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 5273–5280.
- [6] a) M. Scheer, G. Balázs, A. Seitz, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4236–4256; b) D. J. Scott, J. Cammarata, M. Schimpf, R. Wolf, *Nat. Chem.* **2021**, *13*, 458–464; c) D. Sarkar, C. Weetman, D. Munz, S. Inoue, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 3519–3523; d) M. M. D. Roy, A. Heilmann, M. A. Ellwanger, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 26550–26554.
- [7] a) C. D. Martin, C. M. Weinstein, C. E. Moore, A. L. Rheingold, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4486–4488; b) J. D. Masuda, W. W. Schoeller, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14180–14181; c) O. Back, G. Kuchenbeiser, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5530–5533; d) J. D. Masuda, W. W. Schoeller, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7052–7055.
- [8] 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.
- [9] Y. Xiong, S. Yao, M. Brym, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4511–4513.
- [10] R. P. Tan, N. M. Comerlato, D. R. Powell, R. West, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1217–1218.
- [11] A. E. Seitz, M. Eckhardt, S. S. Sen, A. Erlebach, E. V. Peresykina, H. W. Roesky, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6655–6659.
- [12] A. E. Seitz, M. Eckhardt, A. Erlebach, E. V. Peresykina, M. Sierka, M. Scheer, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10433–10436.
- [13] S. Yao, Y. Grossheim, A. Kostenko, E. Ballester-Martínez, S. Schutte, M. Bispinghoff, H. Grützmacher, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7465–7469.
- [14] M. Haimerl, C. Schwarzmaier, C. Riesinger, A. Y. Timoshkin, M. Melaimi, G. Bertrand, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202300280.
- [15] F. Riedlberger, S. Todisco, P. Mastroianni, A. Y. Timoshkin, M. Seidl, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 16251–16255.
- [16] 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.
- [17] R. Yadav, B. Goswami, T. Simler, C. Schoo, S. Reichl, M. Scheer, P. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 10207–10210.
- [18] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186–197.
- [19] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [20] A. B. Rozhenko, A. Ruban, V. Thelen, M. Nieger, K. Airola, W. W. Schoeller, E. Niecke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2502–2507.
- [21] Zum As₃SiL-Ligand vgl.: M. Piesch, S. Reichl, M. Seidl, G. Balázs, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 15101–15108.
- [22] Die Hinterlegungsnummern 2279222 (**1a**), 2279223 (**1b**), 2279224 (**2**), 2279225 (**3**), 2279226 (**4**), 2279227 (**5a**), 2279228 (**5b**) und 2280384 [Cp*Fe(η⁴-P₃)^{EI}CAAC] (**1'**) 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.

Manuskript erhalten: 24. Oktober 2023

Akzeptierte Fassung online: 20. November 2023

Endgültige Fassung online: 20. Dezember 2023