

Übergangsmetall-funktionalisierte Phosphaarsene ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe}-\text{As}=\text{P}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{tBu})_3(2,4,6)$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) und 1,3,2,4-Diphosphadiarsetane $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{As}-\text{P}-\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3(2,4,6)]_2$

Lothar Weber*, Dagmar Bungardt, Roland Boese und Dieter Bläser

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen,
Universitätsstr. 5–7, D-4300 Essen 1

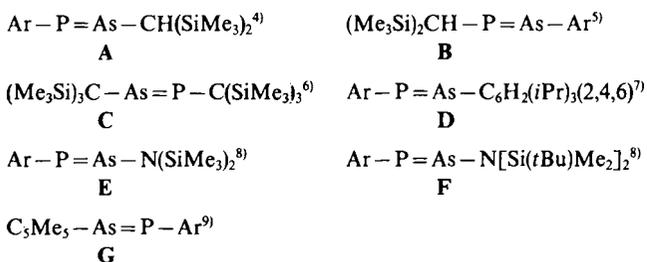
Eingegangen am 27. November 1987

Die Übergangsmetall-substituierten Phosphaarsene ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe}-\text{As}=\text{P}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{tBu})_3(2,4,6)$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$) (**2a, b**) entstehen bei der Reaktion von ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe}-\text{As}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1a, b**) mit $2,4,6\text{-}(\text{tBu})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{PCL}_2$ (ArPCL_2). Bei der Umsetzung von ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{As}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{PCL}_2$ (MesPCL_2) wird dagegen das erste Übergangsmetall-funktionalisierte 1,3,2,4-Diphosphadiarsetan (**6**) isoliert, das durch Röntgenstrukturanalyse vollständig charakterisiert wurde.

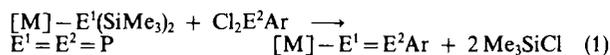
Transition Metal Functionalized Phosphaarsenes ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe}-\text{As}=\text{P}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{tBu})_3(2,4,6)$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) and 1,3,2,4-Diphosphadiarsetanes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{As}-\text{P}-\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3(2,4,6)]_2$

The transition metal substituted phosphaarsenes ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe}-\text{As}=\text{P}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{tBu})_3(2,4,6)$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$) (**2a, b**) are formed in the reaction of ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe}-\text{As}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1a, b**) with $2,4,6\text{-}(\text{tBu})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{PCL}_2$ (ArPCL_2). Treatment of ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeAs}(\text{SiMe}_3)_2$ with $2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{PCL}_2$ (MesPCL_2) affords the first transition metal functionalized 1,3,2,4-diphosphadiarsetane (**6**), which is completely characterized by single crystal X-ray diffraction analysis.

Seit der Entdeckung des ersten bei Raumtemperatur stabilen Diphosphens $\text{ArP}=\text{PAR}$ [$\text{Ar} = 2,4,6\text{-}(\text{tBu})_3\text{C}_6\text{H}_2$] durch Yoshifuji¹⁾ sind eine Vielzahl solcher Verbindungen beschrieben worden^{2,3)}. In allen bisher isolierten Diphosphenen verdankt die Phosphor-Phosphor-Doppelbindung ihre Existenzfähigkeit der Anwesenheit sterisch anspruchsvoller Substituenten. Demgegenüber existieren bisher nur einige wenige unter Normalbedingungen stabile Phosphaarsene **A–G**.



Kürzlich berichteten wir über die Synthese stabiler Übergangsmetall-substituierter Diphosphene (Diphosphenylkomplexe), die gemäß Gl. (1) glatt entstehen³⁾.

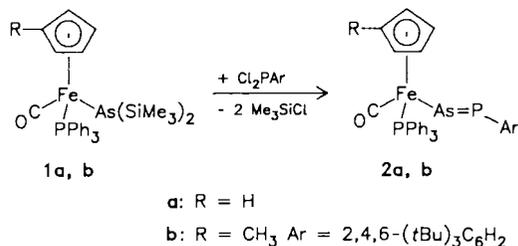


Wir wollten nunmehr der Frage nachgehen, inwieweit das hierbei skizzierte Syntheseprinzip auf die Herstellung Übergangsmetall-substituierter Phosphaarsene (Phosphaarsenylkomplexe) übertragbar ist. Prinzipiell sind zwei Isomere denkbar, je nachdem, ob das Arsenatom die Position E^1 oder E^2 im Endprodukt einnimmt. Wir berichten im folgenden über die Synthese der ersten Phosphaarsenylkomplexe mit

Fe–As-Bindung sowie über die Auswirkung von Ligand- bzw. Substituentenvariationen bei den Edukten auf die Produktbildung.

Ergebnisse

THF-Lösungen von **1a** bzw. **1b** färben sich nach Zugabe äquimolarer Mengen Dichlor(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)phosphan (ArPCL_2) langsam von grün nach braun. Die ³¹P-NMR-Spektren der Reaktionslösung zeigen Signale in dem für $\text{As}=\text{P}$ -Doppelbindungssysteme typischen Tieffeldbereich (500–700 ppm)^{2a,10)}, die durch Kopplung mit den Phosphorkernen des PPh_3 -Liganden zu Dubletts aufgespalten sind.



Die Phosphaarsenylkomplexe **2a** bzw. **2b** werden durch fraktionierendes Kristallisieren aus Pentan in Form von zu Kugeln verwachsenen braunen Nadeln erhalten (ca. 20% Ausb.). Diese lösen sich gut in den gängigen aprotischen organischen Solventien. Konstitution und Konfiguration der Komplexe leiten sich aus elementaranalytischen und spektroskopischen Daten ab. So belegen osmometrische Molmassebestimmungen den monomeren Charakter von **2** in Lösung. Die ³¹P-NMR-Spektren zeigen jeweils zwei Du-

blets, von dem das bei tiefem Feld [$\delta = 605.3$ (**2a**) und $\delta = 603.7$ (**2b**)] den zweifach koordinierten P-Atomen zuzuordnen ist. Zu den Kernen der PPh_3 -Liganden ($\delta = 75.1$ bzw. 75.4) besteht eine Kopplung von 8.3 bzw. 7.5 Hz. Verglichen mit den bisher beschriebenen Phosphaarsenen (s. Tab. 1) bewirkt die Präsenz des Eisenkomplexfragmentes eine deutliche Tieffeldverschiebung des ^{31}P -Signals [Ausnahme: $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}-\text{As}=\text{P}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$].

Tab. 1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen von Phosphaarsenen^{a)}

	$\delta^{31}\text{P}$	δPPh_3	$^3J_{\text{PP}}$	Lit.
$\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe}-\text{As}=\text{P}-\text{Ar}$ (2a)	+605.3 d	75.1 d	8.3	
$(\text{MeCp})(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe}-\text{As}=\text{P}-\text{Ar}$ (2b)	+603.3 d	75.1 d	7.5	
$\text{Ar}-\text{P}=\text{As}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$	+575 s			4)
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}-\text{P}=\text{As}-\text{Ar}$	+533 s			5)
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}-\text{P}=\text{As}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$	+668 s			6)
$\text{Ar}-\text{P}=\text{As}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$	+541 s			8)
$\text{Ar}-\text{P}=\text{As}-\text{N}[\text{SiMe}_2(\text{tBu})]_2$	+544 s			8)
$\text{C}_5\text{Me}_5-\text{As}=\text{P}-\text{Ar}$	+536.8 s			9)

^{a)} In ppm, ext. 85% H_3PO_4 -Standard, J in Hz.

Im IR-Spektrum (Cyclopentan) gibt sich der CO-Ligand durch eine intensive Valenzschwingung bei $\tilde{\nu} = 1931$ (**2a**) bzw. 1927 cm^{-1} (**2b**) zu erkennen. Das Signal des ^{13}CO -Liganden wird aufgrund zweier Phosphorkopplungen zu einem Doppeldublett aufgespalten.

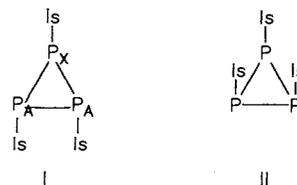
Da Diphosphene wie auch Phosphaarsene⁴⁾ mit ihren sperrigen Substituenten in der Regel die *E*-Konfiguration bevorzugen, nehmen wir diese auch für die Verbindungen **2a** und **2b** an.

Bei den Umsetzungen von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{As}(\text{SiMe}_3)_2$ (**3**) mit $2,4,6\text{-}(t\text{Bu})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{PCL}_2$ in THF wird das Diphosphen $\text{Ar}-\text{P}=\text{P}-\text{Ar}$ als einziges isolierbares Produkt erhalten. Bei der Verfolgung der Reaktion mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie zeigt sich ein Singulett bei $\delta = +603$, das unter Vorbehalt dem Phosphaarsenylkomplex **4** zugeordnet wird. Das Spektrum wird jedoch von Signalen bei $\delta = 494$ ($\text{Ar}-\text{P}=\text{P}-\text{Ar}$), 150 (ArPCL_2), 75 [$\text{ArP}(\text{Cl})\text{P}(\text{Cl})\text{Ar}$]¹¹⁾ und -130 (ArPH_2)¹²⁾ dominiert. Versuche, Komplex **4** anzureichern, scheiterten. Auch bei der Behandlung äquimolarer Mengen von $\text{LiAs}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 2\text{ THF}$ mit ArPCL_2 sind ^{31}P -NMR-spektroskopisch die Verbindungen $\text{ArP}(\text{Cl})\text{P}(\text{Cl})\text{Ar}$

und $\text{Ar}-\text{P}=\text{P}-\text{Ar}$ nachweisbar, ohne daß arsenhaltige Spezies isoliert werden konnten. Offenbar laufen hierbei Redox-Prozesse ab, die von einer $\text{P}-\text{P}$ -Verknüpfung begleitet sind. Cowley et al. berichteten, daß sich das Phosphastiben $\text{ArP}=\text{Sb}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ ebenfalls nur in Lösung beobachten läßt und zunehmend zu $\text{Ar}-\text{P}=\text{P}-\text{Ar}$ zersetzt wird⁴⁾.

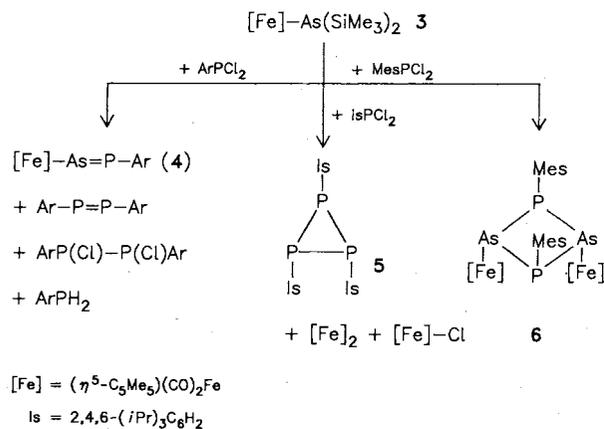
Setzt man **3** mit $2,4,6\text{-}(i\text{Pr})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{PCL}_2$ (IsPCL_2) um, so entsteht neben $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeCl}$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ das Tris(triisopropylphenyl)cyclotriphosphan (**5**) mit 14% Ausbeute. Über den Verbleib des Arsens bei dieser Reaktion kann bisher keine Aussage gemacht werden.

Konstitution und Konfiguration des Cyclotriphosphans **5** wurden aus elementaranalytischen und spektroskopischen Daten hergeleitet. Im ^{31}P -NMR-Spektrum sind ein Triplet bei $\delta = -132.5$ und ein Dublett bei -99.1 ($^1J_{\text{PP}} = 178.4$ Hz) mit dem Vorliegen eines A_2X -Spinsystems (Strukturvorschlag I) vereinbar. Gut vergleichbar hiermit sind die ^{31}P -NMR-Daten des Trimesitylcyclotriphosphans (A_2B -Spinsystem: $\delta\text{P}_\text{A} = -111.6$, $\delta\text{P}_\text{B} = -145.8$, $J_{\text{AB}} = 179$ Hz)¹³⁾. Die stärkere Entschirmung der P-Kerne in **5** relativ zum Mesitylderivat resultiert aus dem größeren Raumanspruch der Isitylgruppen und der damit aufgeweiteten exocyclischen $\text{P}-\text{P}-\text{C}$ -Winkel¹⁴⁾. Somit ist die Strukturalternative II mit *all-cis*-Orientierung der Substituenten auszuschließen.



Im ^1H -NMR-Spektrum von **5** sind sowohl die $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Methyl- wie auch Methinprotonen am Phosphoratom P_X stärker entschirmt als jene an den Phosphorkernen P_A . Während sich die Methylresonanzen der *o*- und *p*-Isopropylgruppen an P_A im Bereich von 1.07 bis 1.16 ppm überlagern, tritt das Dublett der *p*-Isopropylgruppe an P_X auf der Tieffeldseite aus diesem Multiplett heraus. Deutlich davon getrennt ist das Methylublett der *o*-Isopropylreste an P_X bei $\delta = 1.43$. Für die Septetts der Methinprotonen an den *p*-Isopropylgruppen gilt ähnliches. Während das CH -Signal der *o*-Isopropylgruppen an P_X ($\delta = 4.76$) seine Septettstruktur beibehält, also nicht nennenswert mit den ^{31}P -Kernen koppelt, treten die entsprechenden Protonen an den P_A -Kernen als breites Singulett bei $\delta = 4.11$ auf. Die Heteroentkopplung der P_A -Kerne ändert hieran nichts. Wird jedoch der P_X -Kern partiell entkoppelt, so verwandelt sich das Signal in ein Septett.

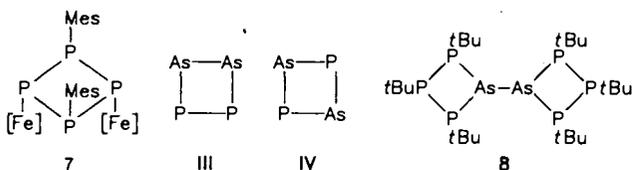
Komplex **3** reagiert mit Dichlormesitylphosphan (MesPCL_2) zum Heterocyclus **6**, der als brauner kristalliner Feststoff isoliert wird. Verbindung **6** ist das erste vollständig charakterisierte 1,3,2,4-Diphosphadiarsetan. Bislang wurden lediglich die 1,3,2,4-Diphosphadiarsetane $(\text{tBuAs}-\text{PR})_2$ ($\text{R} = \text{Et}, i\text{Pr}$) bei der Umsetzung von $\text{K}(\text{tBu})\text{As}-\text{As}(\text{tBu})\text{K}$ mit R_2PCL_2 ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen¹⁵⁾. Hierbei wurden ebenfalls die isomeren 1,2,3,4-Diphospha-



diarsetane $(t\text{BuAs})_2(\text{PR})_2$ beobachtet. Das 1,2,3,4-Diphosphadiarsetan $(t\text{BuAs})_2(\text{PrBu})_2$ trat als Nebenprodukt bei der Synthese von $(t\text{BuP})_2(\text{As}t\text{Bu})$ auf und wurde massenspektroskopisch sowie durch sein ^{31}P -NMR-Signal bei $\delta = -45.9$ identifiziert¹⁶.

Der diamagnetische, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Komplex **6** löst sich gut in den gängigen aprotischen organischen Solventien. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird ein Singulett bei $\delta = -43.5$ registriert, was mit einer As_2P_2 -Vierringstruktur vereinbar ist. Im Cyclotetraphosphan **7** geben die mesitylsubstituierten P-Atome zu einem Triplett bei $\delta = -57.6$ (in THF) Anlaß¹⁷.

In Cyclopentanlösung zeigt das IR-Spektrum von **6** eine mittelstarke und zwei intensive $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1931 bzw. 1948 und 1984 cm^{-1} . Alle bisherigen Befunde sind mit den Atomsequenzen der Vierringe III und IV vereinbar. Eine zweifelsfreie Zuordnung zum Strukturtyp IV erbrachte die Röntgenstrukturanalyse von **6**.



Röntgenstrukturanalyse von **6**

Die Röntgenstrukturanalyse von **6** (Abb. 1, Tab. 2, 3) beweist das Vorliegen eines an den Arsenatomen doppelt metallierten 1,3,2,4-Diphosphadiarsetans (Typ IV) in der *all-*

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel ($^\circ$) von **6**

Molekül I		Molekül II	
As1 - Fe1	241.1(2)	As3 - Fe3	242.1(2)
As2 - Fe2	240.9(2)	As4 - Fe4	242.1(2)
As1 - P1	237.9(3)	As3 - P3	237.2(3)
As1 - P2	234.2(3)	As3 - P4	235.5(4)
As2 - P1	234.6(3)	As4 - P3	236.0(3)
As2 - P2	235.1(3)	As4 - P4	239.6(3)
P1 - C25	188.2(7)	P3 - C75	187.7(7)
P2 - C34	188.8(7)	P4 - C84	187.7(7)
Fe1 - C1	174.1(13)	Fe3 - C52	173.9(12)
Fe1 - C2	171.9(13)	Fe3 - C51	176.5(14)
C1 - O1	117.4(15)	C52 - O52	118.1(15)
C2 - O2	118.1(16)	C51 - O51	114.0(16)
Fe2 - C3	174.5(12)	Fe4 - C54	174.4(14)
Fe2 - C4	178.6(13)	Fe4 - C53	172.2(12)
C3 - O3	113.1(15)	C54 - O54	118.7(17)
C4 - O4	111.9(15)	C53 - O53	118.7(15)
Fe1 - C(Cp)	209.8	Fe3 - C(Cp)	211.3
Fe2 - C(Cp)	210.9	Fe4 - C(Cp)	210.8
P1-As1-P2	79.5(1)	P3-As3-P4	79.0(1)
As1-P2-As2	87.9(1)	As4-P4-As3	86.5(1)
P2-As2-P1	80.0(1)	P4-As4-P3	78.4(1)
As2-P1-As1	87.1(1)	As3-P3-As4	86.5(1)
C25-P1-As1	111.0(3)	C75-P3-As3	110.4(3)
C25-P1-As2	107.5(2)	C75-P3-As4	106.8(3)
C34-P2-As1	104.8(3)	C84-P4-As3	104.0(3)
C34-P2-As2	110.9(2)	C84-P4-As4	110.8(2)
As1-Fe1-C1	88.6(4)	As3-Fe3-C52	89.6(4)
As1-Fe1-C2	92.0(4)	As3-Fe3-C51	90.2(4)
As1-Fe1-Zentr.Cp	119.9	As3-Fe3-Zentr.Cp	120.7
Fe1-C1-O1	177.0(11)	Fe3-C52-O52	176.2(11)
Fe1-C2-O2	177.8(11)	Fe3-C51-O51	175.4(11)
As2-Fe2-C3	91.6(4)	As4-Fe4-C54	90.6(5)
As2-Fe2-C4	86.1(4)	As4-Fe4-C53	85.5(5)
As2-Fe2-Zentr.Cp	120.4	As4-Fe4-Zentr.Cp	121.2
Fe2-C3-O3	178.8(10)	Fe4-C54-O54	175.4(13)
Fe2-C4-O4	177.2(11)	Fe4-C53-O53	175.9(11)

trans-Konfiguration, wie es formal für das Kopf-Schwanz-Dimerisierungsprodukt von $(E)-[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{As}=\text{P}-\text{Mes}]$ zu erwarten ist. In der Elementarzelle von **6** befinden sich zwei kristallographisch voneinander unabhängige Moleküle und ein Ethermolekül.

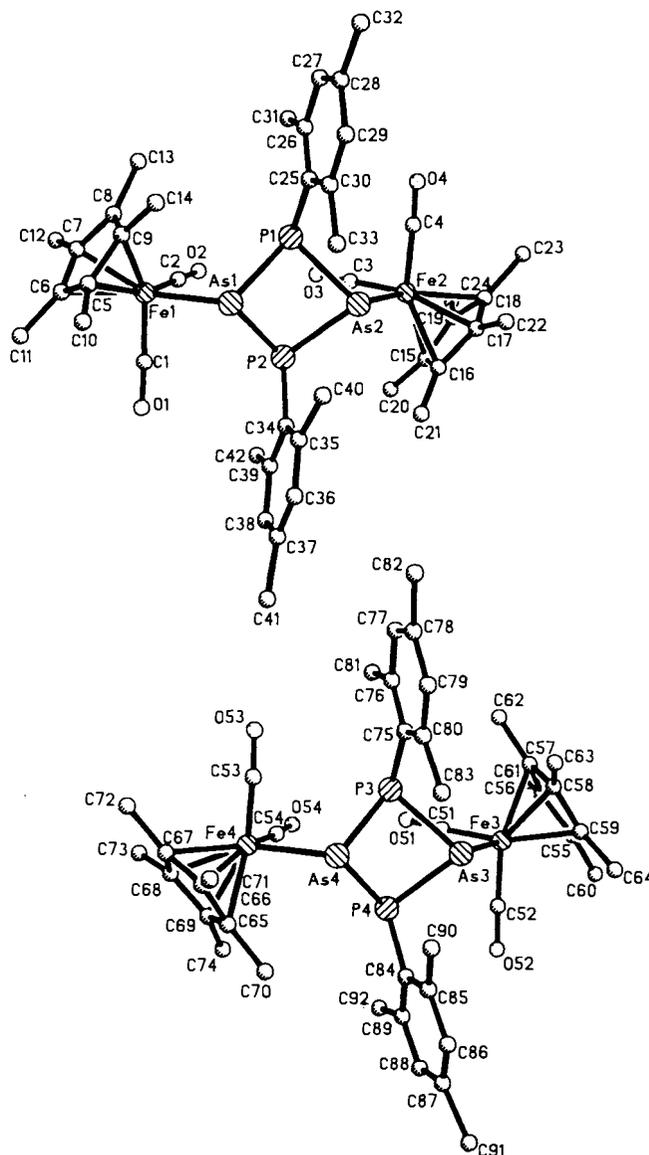


Abb. 1. Strukturen beider unabhängiger Moleküle von **6** im Kristall

Die As-P-Bindungslängen variieren dabei von 234.2(3) bis 239.6(3) pm [av. 236.3(3) pm]. Experimentell gesicherte Phosphor-Arsen-Abstände sind bisher selten ermittelt worden. Im bicyclischen Diarsahexaphosphan **8** betragen sie im Durchschnitt 235.6 pm¹⁸. Demgegenüber ist der AsP-Bindungsabstand in dem Komplex $[\text{Me}_2\text{P}-\text{As}(\text{Me})-\text{As}(\text{Me})-\text{PMe}_2]\text{Mo}(\text{CO})_4$ deutlich verkürzt (231.6 pm)¹⁹. Für die Summe der Kovalenzradien von As und P ergeben sich 235 pm²⁰, während für die As=P-Doppelbindung in **A** 212.4(2) pm gemessen wurden. Der mittlere As-Fe-Abstand (241.3 pm) in **6** ist gut mit der Fe-As-Einfachbindung in $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{As}=\text{C}(t\text{Bu})(\text{OSiMe}_3)$ ²¹ vergleichbar.

Tab. 3. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$)

	X	Y	Z	U		X	Y	Z	U
As(1)	2606(1)	0	8385(1)	13(1)*	P(3)	2404(3)	2547(1)	3555(3)	14(1)*
As(2)	3818(1)	339(1)	6239(1)	13(1)*	P(4)	4772(3)	2839(1)	4716(3)	16(1)*
Fe(1)	1703(2)	-610(1)	8906(2)	13(1)*	C(51)	2340(10)	3468(3)	4721(12)	17(4)*
Fe(2)	4199(1)	121(1)	4363(1)	13(1)*	O(51)	2354(8)	3618(3)	3845(8)	31(3)*
P(1)	1906(3)	125(1)	6383(3)	16(1)*	C(52)	3592(11)	3432(3)	6734(11)	18(4)*
P(2)	4254(3)	-191(1)	7568(3)	15(1)*	O(52)	4493(8)	3568(3)	7195(8)	31(3)*
C(1)	3088(12)	-776(3)	9559(11)	20(4)*	C(53)	3326(11)	2304(4)	971(11)	22(4)*
O(1)	3997(8)	-902(3)	10020(8)	26(3)*	O(53)	2438(8)	2141(3)	565(8)	35(3)*
C(2)	1774(10)	-821(4)	7574(11)	22(4)*	C(54)	4015(12)	2977(4)	1696(12)	33(5)*
O(2)	1831(8)	-978(3)	6676(8)	29(3)*	O(54)	3554(9)	3294(3)	1742(10)	46(4)*
C(3)	3508(10)	-337(3)	4503(10)	16(4)*	C(55)	1382(7)	3493(2)	7401(6)	21(3)
O(3)	3074(9)	-637(3)	4584(9)	41(4)*	C(56)	677	3569	6306	17(3)
C(4)	2851(12)	366(4)	3784(10)	18(4)*	C(57)	351	3194	5776	22(3)
O(4)	1987(8)	505(3)	3410(8)	28(3)*	C(58)	855	2887	6543	20(3)
C(5)	987(7)	-399(2)	10358(6)	19(3)	C(59)	1492	3072	7547	24(3)
C(6)	921	-823	10282	25(3)	C(60)	1874(13)	3824(4)	8304(14)	36(4)
C(7)	228	-924	9201	21(3)	C(61)	244(12)	3975(4)	5812(12)	32(3)
C(8)	-135	-562	8608	16(3)	C(62)	-403(13)	3131(4)	4648(13)	36(4)
C(9)	334	-237	9323	17(3)	C(63)	641(12)	2451(4)	6364(12)	33(3)
C(10)	1613(12)	-158(4)	11366(12)	33(3)	C(64)	2161(13)	2853(4)	8628(13)	41(4)
C(11)	1428(13)	-1115(4)	11211(13)	37(4)	C(65)	6455(8)	2397(3)	2084(5)	22(3)
C(12)	-159(12)	-1343(4)	8793(12)	29(3)	C(66)	5945	2085	1344	23(3)
C(13)	-963(11)	-514(4)	7433(12)	28(3)	C(67)	5533	2253	233	22(3)
C(14)	36(11)	213(4)	9073(11)	23(3)	C(68)	5789	2669	288	22(3)
C(15)	5883(8)	-124(2)	4300(7)	20(3)	C(69)	6359	2758	1432	23(3)
C(16)	6006	235	4959	16(3)	C(70)	7119(12)	2359(4)	3296(12)	35(4)
C(17)	5508	552	4227	18(3)	C(71)	5917(13)	1640(4)	1670(13)	41(4)
C(18)	5076	389	3116	18(3)	C(72)	4972(12)	2020(4)	-828(12)	34(4)
C(19)	5309	-29	3161	18(3)	C(73)	5528(12)	2966(4)	-738(11)	27(3)
C(20)	6303(12)	-534(4)	4697(12)	31(3)	C(74)	6841(13)	3164(4)	1903(13)	36(4)
C(21)	6677(11)	282(4)	6196(11)	25(3)	C(76)	366(6)	2178(2)	2523(7)	15(3)
C(22)	5465(11)	995(4)	4546(11)	25(3)	C(77)	-429	1867	2202	22(3)
C(23)	4535(12)	623(4)	2052(12)	31(3)	C(78)	-227	1490	2712	27(3)
C(24)	5080(12)	-331(4)	2176(12)	31(3)	C(79)	770	1423	3543	24(3)
C(26)	-128(6)	520(2)	5425(7)	17(3)	C(80)	1565	1734	3863	20(3)
C(27)	-925	835	5171	18(3)	C(75)	1363	2111	3353	16(3)
C(28)	-676	1209	5687	17(3)	C(81)	56(11)	2573(4)	1875(11)	26(3)
C(29)	371	1267	6455	18(3)	C(82)	-1038(12)	1123(4)	2322(12)	33(3)
C(30)	1168	952	6708	15(3)	C(83)	2607(11)	1630(4)	4812(11)	23(3)
C(25)	919	578	6193	14(3)	C(85)	6248(6)	2348(2)	6458(7)	18(3)
C(31)	-465(11)	137(4)	4772(11)	26(3)	C(86)	7188	2308	7369	19(3)
C(32)	-1528(13)	1564(4)	5393(13)	36(4)	C(87)	7948	2630	7672	25(3)
C(33)	2295(11)	1040(4)	7552(10)	19(3)	C(88)	7767	2991	7064	22(3)
C(35)	5757(6)	292(2)	9335(7)	14(3)	C(89)	6827	3030	6153	23(3)
C(36)	6714	323	10232	18(3)	C(84)	6067	2709	5850	15(3)
C(37)	7470	-3	10505	24(3)	C(90)	5534(11)	1973(4)	6139(11)	19(3)
C(38)	7270	-359	9881	18(3)	C(91)	8920(13)	2585(4)	8769(13)	37(4)
C(39)	6314	-390	8984	11(3)	C(92)	6762(12)	3439(4)	5548(12)	26(3)
C(34)	5558	-65	8711	14(3)	O	-136(8)	1161(3)	9498(8)	30(2)
C(40)	5010(11)	675(4)	9038(11)	24(3)	Ca	-1094(12)	1394(4)	8920(12)	30(3)
C(41)	8452(12)	16(4)	11547(12)	34(3)	Cb	-2007(12)	1080(4)	8301(12)	33(3)
C(42)	6167(11)	-795(4)	8361(12)	22(3)	Cc	828(13)	1417(4)	9956(13)	35(4)
As(3)	3130(1)	2646(1)	5557(1)	14(1)*	Cd	1773(13)	1149(4)	10671(13)	40(4)
As(4)	4286(1)	2294(1)	3391(1)	14(1)*					
Fe(3)	2219(2)	3258(1)	6088(2)	15(1)*					
Fe(4)	4668(1)	2515(1)	1508(2)	15(1)*					

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Die Vierringe **6** sind um die P–P-Achse gefaltet (Interplanarwinkel: 128.6 und 125.2°). Diese Faltung entspricht jener im Cyclotetraphosphan $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Ru-P-P-Mes}]_2$ (128.8°)¹⁷. Die Torsionswinkel P1–As1–P2–As2 (36.8°), As1–P2–As2–P1 (–37.3°), P3–As–P4–As4 (39.4°) und As3–P4–As4–P3 (–39.9°) sind ebenfalls mit dem mittleren Torsionswinkel PPPP von 36.7° im genannten Cyclotetraphosphan vergleichbar. Durch die Ringfaltung bedingt nähern sich die Phosphoratome P1 und P2 auf 301.8 bzw. P3 und P4 auf 300.6 pm. Die transannularen As–As-Abstände wurden zu 325.7 (As1–As2) und 325.6 (As3–As4) pm bestimmt. Der endocyclische Winkel an den As-Atomen ist signifikant kleiner (av. P–As–P = 79.2°) als jener an den P-Atomen (av. As–P–As = 86.9°). Diese Situation ist gut vergleichbar mit jener im Cyclotetraphosphan $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Ru-P-P-Mes}]_2$, wo der mittlere endocyclische Winkel an den metallierten P-Atomen eben-

falls deutlich kleiner ist (80.1°) als jener an den organisch substituierten P-Atomen (87.4°)¹⁷.

Diese Arbeit wurde in dankenswerter Weise durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft*, den *Fonds der Chemischen Industrie* und die Firma *BASF* (Ludwigshafen) unterstützt.

Experimenteller Teil

Die Darstellung aller Komplexe sowie die Aufnahme der Spektren erfolgte unter N_2 -Schutzgas in stickstoffgesättigten, absolut wasserfreien Lösungsmitteln.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe-As}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1a**)²¹, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{CO})_2\text{FeBr}$ ²², $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-As}(\text{SiMe}_3)_2$ (**3**)²¹, $\text{LiAs}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot x \text{THF}$ ²³, 2,4,6-*t*-Bu₃C₆H₂PCl₂ (*Ar*PCl₂)²⁴, 2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂PCl₂ (*Is*PCl₂)²⁵ und 2,4,6-Me₃C₆H₂PCl₂ (*Mes*PCl₂)²⁶ wurden nach Literaturangaben hergestellt.

IR-Spektren: Perkin-Elmer 597. – ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren: Varian XL 200 (Lösungsmittel C₆D₆, 22°C). – Schmelz-

punkte: Bestimmungsapparat Elektrothermal der Fa. Brandt, unkorrigiert.

Darstellung der Komplexe

Bromocarbonyl(η^5 -methylcyclopentadienyl)(triphenylphosphan)eisen: Die Lösung von 38.30 g (0.146 mol) PPh_3 in 600 ml *n*-Pentan wird unter Rückfluß erhitzt, wobei aus einer Soxhlet-Hülse kontinuierlich 28.17 g (0.104 mol) $(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2\text{FeBr}$ in den Reaktionskolben extrahiert werden (72 h). Der grüne Niederschlag wird abfiltriert, mit *n*-Pentan (6×100 ml) und Ether (4×100 ml) gewaschen und sodann aus CH_2Cl_2 /*n*-Pentan umkristallisiert. Ausb. 30.02 g (57%) $(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{FeBr}$. — IR (Nujol): 1926 cm^{-1} sst, 1911 $[\nu(\text{CO})]$, 1582 s, 1182 s, 1089 s, 1039 s, 1001 s, 848 s, 752 s, 745 m, 695 m. — IR (CH_2Cl_2) 1953 cm^{-1} $[\nu(\text{CO})]$. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.86$ (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$), 3.26 (m, 1H), 3.55 (m, 1H), 3.87 (m, 1H) und 4.64 (m, 1H, C_5H_4), 7.01 (m, 9H) und 7.75 (m, 6H, PPh_3). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 13.59$ (s, CpCH_3), 75.64 s, 78.22 s, 83.85 s und 89.37 (s, C_4H_4), 102.66 (s, C-CH_3), 130.13 s, 133.99 d ($J_{\text{PC}} = 9.6$ Hz) und 136.21 (d, $J_{\text{PC}} = 41.8$ Hz, C-Phenyl), 221.66 (d, $^2J_{\text{PC}} = 31.9$ Hz, FeCO). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 65.7$ s. $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{BrFeOP}$ (505.2) Ber. C 59.43 H 4.40 Br 15.82 Fe 11.06 Gef. C 60.00 H 4.59 Br 16.29 Fe 11.40

[Bis(trimethylsilyl)arsenido]carbonyl(η^5 -methylcyclopentadienyl)(triphenylphosphan)eisen (1b): Zu der Suspension von 2.35 g (4.66 mmol) $(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{FeBr}$ in 50 ml Cyclopentan werden bei -30°C 1.97 g (4.66 mmol) festes $\text{LiAs}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 2.7$ THF gegeben. Nach 1 h Rühren bei 20°C werden alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt, der Rückstand wird in 30 ml *n*-Pentan aufgenommen, es wird filtriert und das Filtrat bei -28°C verwahrt. Hierbei bildet sich ein dunkelgrüner Feststoff, der aus *n*-Pentan umkristallisiert wird. Ausb. 1.58 g (52%) **1b** vom Schmp. 73°C . — IR (Nujol): 1892 cm^{-1} sst $[\nu(\text{CO})]$, 1256 s, 1243 m, 1239 m $[\delta(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)]$, 1190 s, 1092 s, 827 st $[\nu(\text{C}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3))]$, 743 m, 698 st. — IR (*n*-Pentan): 1919 cm^{-1} st, 1911 sst $[\nu(\text{CO})]$. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.46$ (s, 18H, SiMe_3), 1.81 (s, 3H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$), 3.69 (m, 1H), 4.08 (m, 1H), 4.39 (m, 1H) und 5.09 (m, 1H, C_5H_4), 7.01 (m, 9H) und 7.69 (m, 6H, PPh_3). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 5.99$ (s, SiMe_3), 13.19 (s, CpCH_3), 77.78 s, 77.86 s, 83.00 s und 83.26 (s, C_4H_4), 95.35 (s, C-CH_3), 129.58 s, 133.88 (d, $J_{\text{PC}} = 9.4$ Hz), 137.55 (d, $J_{\text{PC}} = 41.3$ Hz, C-Phenyl), 223.73 (d, $^2J_{\text{PC}} = 31.5$ Hz, FeCO). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 70.1$ s.

$\text{C}_{31}\text{H}_{40}\text{AsFeOPSi}_2$ (646.6) Ber. C 57.58 H 6.25 Fe 8.64 Gef. C 57.55 H 6.23 Fe 8.73

Carbonyl(cyclopentadienyl)(2,4,6-tri-tert-butylphenylphosphinidenarsenido)(triphenylphosphan)eisen (2a): Zu einer Lösung von 1.15 g (1.82 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe-As}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1a**) in 50 ml THF werden bei 0°C 0.63 g (1.82 mmol) festes ArPCl_2 gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 4 h bei 20°C gerührt, wobei sich die zu Beginn grüne Lösung braun färbt. Nach Entfernen aller flüchtiger Bestandteile i. Vak. wird der ölige, braune Rückstand in 50 ml Petrolether aufgenommen. Von Ungelöstem wird abgefiltriert und sodann das Filtrat auf ca. 20 ml konzentriert. Bei -28°C bildet sich ein brauner, mikrokristalliner Feststoff, der nochmals aus Petrolether umkristallisiert wird. Ausb. 0.30 g (22%) **2a** vom Schmp. 119°C (Zers.). — IR (Nujol): 1914 cm^{-1} sst $[\nu(\text{CO})]$, 1594 s $[\nu(\text{C}=\text{C})]$, 1439 m, 1245 s, 1185 s, 1130 s, 1100 m, 1093 m, 1035 s, 1020 s, 1005 s, 880 s, 845 s, 830 m, 757 m, 752 m, 704 m, 699 st, 601 s, 590 m, 574 m, 554 m, 530 s, 514 m, 500 m, 455 s, 434 s. — IR (Cyclopentan): 1939 cm^{-1} st, 1931 sst $[\nu(\text{CO})]$. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.32$ (s, 9H, *p*-tBu), 1.62 (s, 18H, *o*-tBu), 4.42 (d, $^3J_{\text{PH}} = 1.2$ Hz, 5H, C_5H_5), 6.95 und 7.52 (m, 15H, Ph), 7.58 (s, 2H, *m*-Aryl-H). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 31.69$ (s, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.61 (d, $^4J_{\text{PC}} = 6.5$ Hz, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.85 (s, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 39.03 (s, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 84.04 (s, C_5H_5),

121.92 (s), 129.83 (s), 133.46 (d, $J_{\text{PC}} = 9.0$ Hz), 136.79 (s), 137.63 (s), 148.02 (s), 150.67 (s) (C-Phenyl und C-Aryl), 220.04 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 28.6$, $^3J_{\text{PC}} = 10.0$ Hz, FeCO). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 75.10$ (d, $^3J_{\text{PP}} = 8.3$ Hz, PPh_3), 605.26 (d, $^3J_{\text{PP}} = 8.3$ Hz, $\text{As}=\text{P}$).

$\text{C}_{42}\text{H}_{49}\text{AsFeOP}_2$ (762.6) Ber. C 66.14 H 6.49 Fe 7.32 Gef. C 66.20 H 6.53 Fe 7.25 Molmasse 728 (osmometr. in C_6H_6)

Carbonyl(methylcyclopentadienyl)(2,4,6-tri-tert-butylphenylphosphinidenarsenido)(triphenylphosphan)eisen (2b): Analog zur Darstellung von **2a** wurden aus 1.07 g (1.65 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe-As}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1b**) und 0.57 g (1.65 mmol) ArPCl_2 0.41 g (32%) rotbraunes, kristallines **2b** vom Schmp. 104°C (Zers.) gewonnen. — IR (Nujol): 1920 cm^{-1} sst, 1912 st $[\nu(\text{CO})]$, 1589 s $[\nu(\text{C}=\text{C})]$, 1434 m, 1090 s, 829 s, 744 s, 699 m. — IR (Cyclopentan): 1934 cm^{-1} (m), 1927 st $[\nu(\text{CO})]$. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.34$ (s, 9H, *p*-tBu), 1.61 (s, 18H, *o*-tBu), 1.93 (s, 3H, C_5CH_3), 4.10 (m, 3H) und 4.75 (m, 1H, C_5H_4), 6.68–7.01 (m) und 7.42–7.66 (m, 1H, Phenyl-H und Aryl-H). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 13.26$ (s, CpCH_3), 31.67 (s, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.60 (d, $^4J_{\text{PC}} = 7.0$ Hz, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.84 (s, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 39.02 (s, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 81.10 (s), 83.88 (s), 85.92 (s), 88.30 (s, $\text{C}_4\text{H}_4\text{-CCH}_3$), 96.41 (s, $\text{C}_4\text{H}_4\text{CCH}_3$), 121.91 (s), 129.68 (s), 133.42 (d, $J_{\text{PC}} = 9.3$ Hz), 137.04 (s), 137.87 (s), 147.98 (s), 150.69 (s, Phenyl-C und Aryl-C), 220.78 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 28.0$, $^3J_{\text{PC}} = 11.1$ Hz, FeCO). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 75.40$ (d, $^3J_{\text{PP}} = 7.5$ Hz, PPh_3), 603.72 (d, $^3J_{\text{PP}} = 7.5$ Hz, $\text{As}=\text{P}$).

$\text{C}_{43}\text{H}_{51}\text{AsFeOP}_2$ (776.7) Ber. C 66.49 H 6.63 Fe 7.19 Gef. C 66.52 H 6.67 Fe 7.36 Molmasse 743 (osmometr. in CH_2Cl_2)

Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-As}(\text{SiMe}_3)_2$ (3**) mit 2,4,6-(tBu) $_3\text{C}_6\text{H}_2\text{PCl}_2$ ($^{31}\text{P-NMR-Experiment}$):** Äquimolare Mengen **3** und ArPCl_2 werden in THF bei 20°C gerührt. Nach 2 h wird von der roten Lösung ein $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum registriert: $\delta = 603.0$ (**4**); 493 ($\text{ArP}=\text{PAR}$); 153 (ArPCl_2), 76 [$\text{ArP}(\text{Cl})-\text{P}(\text{Cl})\text{Ar}$] [Verhältnis **4**: (ArP) $_2 \approx 2.5$]. Nach 8 h beträgt dieses Signalverhältnis nur noch ≈ 1.2 . Daneben sind noch die Singulets von ArPCl_2 und $\text{ArP}(\text{Cl})-\text{P}(\text{Cl})\text{Ar}$ mit großer Intensität zu beobachten.

Kontrollumsetzung von $\text{LiAs}(\text{SiMe}_3)_2$ mit 2,4,6-(tBu) $_3\text{C}_6\text{H}_2\text{PCl}_2$ ($^{31}\text{P-NMR-Experiment}$): Äquimolare Mengen $\text{LiAs}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 2.7$ THF werden mit ArPCl_2 in THF bei 0°C zur Umsetzung gebracht. Nach 15 min wird ein $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum aufgenommen: $\delta = 493.1$ ($\text{ArP}=\text{PAR}$), 153.5 (ArPCl_2), 76.4 [$\text{ArP}(\text{Cl})\text{P}(\text{Cl})\text{Ar}$], -97.3 und -131.3 (ArPH_2). Nach 2 h bei Raumtemp. zeigt das Spektrum Resonanzen bei $\delta = 493.1$, 76.5, -97.3 und -131.3. Die Signale bei -97.3 und -131.3 (1:1) sind dabei die intensivsten des Hochfeldbereichs. Die Herkunft des Singulets bei $\delta = -97.3$ ist unklar. Bei dieser Umsetzung wurde in keinem Fall das Phospharsen $\text{Me}_3\text{Si-As}=\text{P-Ar}$ beobachtet.

Umsetzung von **3 mit Dichlor(2,4,6-triisopropylphenyl)phosphan (IsPCl_2):** Zu einer Lösung von 2.64 g (5.64 mmol) **3** in 75 ml THF werden bei 0°C 1.72 g (5.64 mmol) IsPCl_2 gegeben. Es wird 24 h bei 20°C gerührt, wobei sich die Lösung dunkelrot färbt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile i. Vak. wird der rote, ölige Rückstand in 10 ml Ether aufgenommen. Bei -28°C fällt ein rotbrauner Feststoff aus (0.70 g), der sich als Gemisch von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeCl}$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ erweist (IR-Spektrenvergleich). Es wird filtriert, das Filtrat auf ca. 5 ml eingengt und bei -28°C verwahrt. Hierbei kristallisieren 0.19 g (14%) farbloses Tris(2,4,6-triisopropylphenyl)cyclotriphosphan (**5**) vom Schmp. 178°C . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.12$ bis 1.24 m (42H, *o*- und *p*- CH_3 an P_A und *p*- CH_3 an P_X), 1.43 (d, $J = 6.7$ Hz, 12H, *o*- CH_3 an P_X), 2.63 (sept., $J = 6.7$ Hz, 2H, *p*- CHMe_2 an P_A), 2.75 (sept., $J = 6.7$ Hz,

1H, *p*-CHMe₂ an P_X), 4.11 (s, br, 4H, *o*-CHMe₂ an P_A), 4.76 (sept. br, *J* = 6.7 Hz, 2H, *o*-CHMe₂ an P_X), 7.04 (s, 6H, *m*-Aryl-H). — ³¹P{¹H}-NMR: δP_A = -99.1 (d, *J*_{PP} = 178.4 Hz), δP_X = -132.5 (t, *J*_{PP} = 178.4 Hz).

C₄₅H₆₉P₃ (703.1) Ber. C 76.87 H 9.91 Gef. C 77.34 H 9.92
Molmasse 703 (MS/EI)

Umsetzung von 3 mit MesPCl₂: Zu einer Lösung von 1.98 g (4.23 mmol) **3** in 80 ml THF wird bei 0°C eine Lösung von 0.94 g (4.23 mmol) MesPCl₂ in 80 ml THF gegeben. Anschließend wird 16 h bei 20°C gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile i. Vak. wird der rotbraune Rückstand in 40 ml Petrolether aufgenommen und die Lösung kräftig gerührt. Es bildet sich ein dunkelroter Feststoff, der abfiltriert und aus Ether umkristallisiert wird. Ausb. 0.50 g (25%) *Tetracarbonyl-μ-(1,3-dimesityl-1,3,2,4-diphosphadiarsetan-2,4-diyl)-bis(pentamethylcyclopentadienyl)dieisen (6)*. Die Petroletherlösung wird auf ca. 20 ml eingengt und bei -28°C verwahrt, wobei weitere 0.18 g **6** ausfallen. Gesamtausb. 0.68 g (34%), Schmp. 213°C (Zers.). — IR (Nujol): 1985 cm⁻¹ st, 1976 sst, 1948 st, 1941 sst, 1922 sst [ν(CO)], 1599 [ν(C=C)], 1030 m, 849 m, 725 s. — IR (Cyclopentan): 1984 cm⁻¹ st, 1948 st, 1931 m [ν(CO)]. — ¹H-NMR: δ = 1.44 (s, 30H, C₅(CH₃)₅), 2.02 (s, 6H, *p*-CH₃), 3.26 (s, 12H, *o*-CH₃), 6.74 (s, 4H, *m*-Aryl-H). — ¹³C{¹H}-NMR: δ = 9.53 (s, C₅(CH₃)₅), 21.06 (s, *p*-CH₃), 25.79 („t“, *J*_{PC} = 14.3 Hz, *o*-CH₃), 95.20 (s, C₅(CH₃)₅), 129.78 s, 138.14 s, 144.7 („t“, *J*_{PC} = 8.3 Hz, Aryl-C), 217.12 (s, FeCO), 218.24 („t“, *J*_{PC} = 5.5 Hz, FeCO). — ³¹P{¹H}-NMR: δ = -43.54 s.

C₄₂H₅₂As₂Fe₂O₄P₂ (944.4) Ber. C 53.41 H 5.56 Fe 11.83
Gef. C 53.27 H 5.53 Fe 11.47
Molmasse 942 (MS/CI)

Röntgenstrukturanalyse von 6 bei 112 K²⁷⁾: C₄₂H₅₂As₂Fe₂O₄P₂ · 1/2 (C₂H₅)₂O, Kristalldimensionen 0.29 × 0.27 × 0.13 mm, monoklin, *a* = 1150.7(3), *b* = 3337.8(7), *c* = 1165.5(3) pm, β = 99.23°, *V* = 4.4186(18) · 10⁹ pm³ (eine Transformation in eine orthorhombische *c*-zentrierte Zelle mit der Matrix 101–1010–10 wurde wegen fehlender Symmetrie nicht bestätigt), Raumgruppe *P*2₁, *Q*_{ber.} = 1.4196 g · cm⁻³, μ = 22.5 cm⁻¹, ω-scan Technik, 2θ_{max} = 50°, 8135 unabhängige Intensitäten, empirische Absorptionskorrektur (min/max Transmission 0.436/0.928), *R*_{Merg} vor/nach Korrektur = 0.0944/0.0153, 7669 beobachtete Intensitäten (*F*_o ≥ 3.5 σ(*F*)), Strukturlösung nach Patterson-Methoden und Verfeinerung mit SHELXTL; Fe, P, As und Carbonylgruppen anisotrope Temperaturfaktoren, Kohlenstoffatome isotrope Temperaturfaktoren, Phenyl- und Cyclopentadienylringe als starre Gruppen, Wasserstoffatome nicht in Verfeinerung einbezogen, 493 Parameter, *R* = 0.061, *R*_w = 0.065. Beim Anfitzen beider kristallographisch unabhängigen Moleküle, wobei eines invertiert wurde, stellte sich heraus, daß beide Schweratomgerüste (Fe, As, P) in ihrer Geometrie gut übereinstimmen, die Trimethylphenylgruppen und Pentamethylcyclopentadienylgruppen jedoch Verschiebungen von bis zu 40 pm zeigen.

CAS-Registry-Nummern

1a: 112681-55-7 / **1b:** 112681-54-6 / **2a:** 112681-56-8 / **2b:** 112681-57-9 / **3:** 112681-58-0 / **4:** 112681-59-1 / **5:** 112790-12-2 / **6:** 112681-60-4 / **6:** ½ (C₂H₅)₂O / 112790-13-3 / (η⁵-CH₃C₅H₄)(CO)(PPh₃)-

FeBr: 112681-53-5 / (η⁵-CH₃C₅H₄)(CO)₂FeBr: 32628-96-9 / LiAs(SiMe₃)₂: 76938-15-3 / ArPCl₂: 79074-00-3 / IsPCl₂: 53356-73-3 / [(η⁵-C₅Me₅)(CO)₂Fe]₂: 35344-11-7 / (η⁵-C₅Me₅)(CO)₂FeCl: 101493-93-0 / MesPCl₂: 6781-96-0 / ArP=PAR: 83466-54-0 / ArP(Cl)P(Cl)Ar: 112681-52-4 / PPh₃: 603-35-0

- ¹⁾ M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4587.
- ^{2a)} A. H. Cowley, *Polyhedron* **3** (1984) 389, und hierin zitierte Literatur. — ^{2b)} O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **97** (1985) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 924, und hierin zitierte Literatur.
- ³⁾ L. Weber, K. Reizig, D. Bungardt, R. Boese, *Organometallics* **6** (1987) 110.
- ⁴⁾ A. H. Cowley, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, B. R. Whittlesey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 881.
- ⁵⁾ A. H. Cowley, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1983) 5506.
- ⁶⁾ J. Escudié, C. Couret, H. Ranaivonjatovo, J. G. Wolf, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 3625.
- ⁷⁾ C. N. Smit, M. Nemansky, F. Bickelhaupt, *X. International Conference on Phosphorus Chemistry*, Bonn 1986, Abstract of Posters B-53.
- ⁸⁾ V. D. Romanenko, E. O. Klebanski, L. N. Markovski, *Zh. Obshch. Khim.* **55** (1985) 2141.
- ⁹⁾ P. Jutzi, U. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **326** (1987) C6.
- ¹⁰⁾ S. Lochschmidt, A. Schmidpeter, *Phosphorus Sulfur* **99** (1986) 73.
- ¹¹⁾ H. Goldwhite, J. Kaminski, G. Millhauser, J. Ortiz, M. Vargas, L. Vertal, M. F. Lappert, S. J. Smith, *J. Organomet. Chem.* **310** (1986) 21.
- ¹²⁾ K. Issleib, H. Schmidt, C. Wirkner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **488** (1982) 75.
- ¹³⁾ C. Couret, J. Escudié, H. Ranaivonjatovo, J. Satgé, *Organometallics* **5** (1986) 113.
- ¹⁴⁾ M. Baudler, *J. Pure Appl. Chem.* **52** (1980) 755.
- ¹⁵⁾ M. Baudler, D. Habermann, *Angew. Chem.* **91** (1979) 939; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 877.
- ¹⁶⁾ M. Baudler, S. Klautke, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 527.
- ¹⁷⁾ L. Weber, D. Bungardt, K. Reizig, R. Boese, R. Benn, *Chem. Ber.* **120** (1987) 451.
- ¹⁸⁾ M. Baudler, Y. Aktalay, Th. Heinlein, K. F. Tebbe, *Z. Naturforsch., Teil B*, **37** (1982) 299.
- ¹⁹⁾ W. S. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **31** (1975) 1789.
- ²⁰⁾ *Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions*, (L. E. Sutton, Ed.), *Chem. Soc. Spec. Publ.* **1965**, No. 18, S. S 3s und S 9s.
- ²¹⁾ L. Weber, G. Meine, D. Bungardt, R. Boese, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **549** (1987) 73.
- ^{22a)} R. J. Haines, A. L. de Preez, *J. Chem. Soc. A* **1970** 2341. — ^{22b)} D. A. Brown, H. J. Lyons, A. R. Manning, J. M. Rowley, *Inorg. Chim. Acta* **3** (1969) 346.
- ²³⁾ G. Becker, G. Gutekunst, H. J. Wessely, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **462** (1980) 113.
- ²⁴⁾ K. Issleib, H. Schmidt, C. Werner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **488** (1982) 75.
- ²⁵⁾ F. Bickelhaupt, persönl. Mitteilung.
- ²⁶⁾ T. A. van der Knaap, T. C. Klebach, F. Visser, F. Bickelhaupt, P. Ros, E. J. Baerends, C. H. Stam, M. Konijn, *Tetrahedron* **40** (1984) 765.
- ²⁷⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53021, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[328/87]