

Anorganische Ringsysteme mit Ferrocenyl-Substituenten

Claudia Spang, Frank T. Edelmann, Mathias Noltemeyer und Herbert W. Roesky*

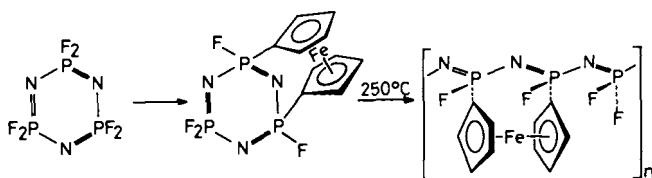
Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 30. Januar 1989

Key Words: Ferrocenyl-substituted heterocycles / Heterocycles with As, N, P, S / Metallaheterocycles

Ausgehend von $\text{FcP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (1), FcPH_2 (2), FcAsCl_2 (3) und $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{AsCl}_2)_2$ (4) werden drei-, vier-, fünf- und achtgliedrige Heterocyclen mit Ferrocenyl-Substituenten synthetisiert (Fc = Ferrocenyl). Durch Umsetzung von 1 mit 2 in Gegenwart von DBU entsteht $(\text{FcP})_n$, das mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ zu $\text{FcP}-\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ (7) reagiert. Der analoge As_2Pt -Ring 9 ist über $(\text{FcAs})_3$ (8) in guter Ausbeute zugänglich. Die Reduktion von 1 mit LiAlH_4 liefert $(\text{FcP})_4$ (10). Ein fünfgliedriger Arsen-Schwefel-Heterocyclen, $\text{Fc}_2\text{As}_2\text{S}_3$ (12), entsteht durch Umsetzung von $\text{FcAs}=\text{P}(2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)$ (11) mit Schwefel. FcAsCl_2 (3) reagiert mit $\text{Me}_3\text{SiNSNSiMe}_3$ zu $\text{FcAs}(\text{NSN})_2\text{AsFc}$ (13), das einen achtgliedrigen $\text{As}_2\text{S}_2\text{N}_4$ -Ring enthält. Dessen Komplexierung mit (Norbornadien) $\text{M}(\text{CO})_4$ führt zu den Tetracarbonyl-Komplexen $[\text{FcAs}(\text{NSN})_2\text{AsFc}]\text{M}(\text{CO})_4$ (14, 15; M = Cr, Mo). Ein Arsen-überbrücktes Ferrocenophan 16 kann bei der Reaktion von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})_2 \times \text{TMEDA}$ mit AsCl_3 isoliert werden. Auch die Umsetzung von 4 mit $\text{Me}_3\text{SiNSNSiMe}_3$ liefert ein kondensiertes Ferrocenophan-Derivat der Zusammensetzung $(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{FeAs}_2\text{N}_6\text{S}_4$ (17). Die Molekülstrukturen von 13 und 17 wurden röntgenographisch bestimmt.

Ein besonders interessanter Aspekt der Chemie anorganischer Ringsysteme ist die Einführung metallorganischer Substituenten. Solche Verbindungen sind wichtige Ausgangsmaterialien für die Darstellung von neuartigen metallhaltigen Polymeren. Erwähnenswert sind in diesem Zusammenhang die Arbeiten von Allcock et al. über Cyclophosphazene mit metallorganischen Substituenten¹⁾. So liefert beispielsweise die Umsetzung von $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_6$ mit Dilitioferrocen ein Ferrocenyl-verbrücktes Cyclophosphazen, aus dem durch Thermolyse bei 250 °C ein lineares Polymer entsteht²⁾.



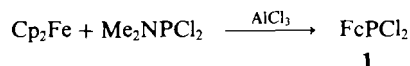
Auf ähnlichem Wege konnte eine Reihe anderer metallhaltiger Polymere hergestellt werden, die sich oft durch hohe thermische Stabilität auszeichnen¹⁾. Kürzlich beschrieben wir die Synthese und Strukturbestimmung eines dreigliedrigen Arsen-Phosphor-Platin-Rings, der einen Ferrocenyl-Substituenten am Arsen enthielt³⁾. Wir berichten hier über die Darstellung neuer Ferrocen-substituierter Heterocyclen mit Phosphor oder Arsen im Ring.

Inorganic Ring Systems Containing Ferrocenyl Substituents

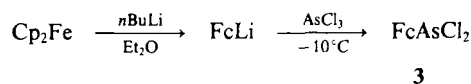
Three-, four-, five-, and eight-membered heterocycles are synthesized starting from $\text{FcP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (1), FcPH_2 (2), FcAsCl_2 (3), and $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{AsCl}_2)_2$ (4) (Fc = Ferrocenyl). Treatment of 1 with 2 in the presence of DBU yields $(\text{FcP})_n$, which reacts with $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ to give $\text{FcP}-\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ (7). The corresponding As_2Pt ring system 9 is available in high yield via $(\text{FcAs})_3$ (8). The reduction of 1 with LiAlH_4 yields $(\text{FcP})_4$ (10). A five-membered arsenic sulfur heterocycle, $\text{Fc}_2\text{As}_2\text{S}_3$ (12), is formed in the reaction of $\text{FcAs}=\text{P}(2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)$ (11) with sulfur. FcAsCl_2 (3) reacts with $\text{Me}_3\text{SiNSNSiMe}_3$ to give $\text{FcAs}(\text{NSN})_2\text{AsFc}$ (13) which contains an eight-membered $\text{As}_2\text{S}_2\text{N}_4$ ring. Its complexation with (norbornadiene) $\text{M}(\text{CO})_4$ leads to the tetracarbonyl complexes $[\text{FcAs}(\text{NSN})_2\text{AsFc}]\text{M}(\text{CO})_4$ (14, 15; M = Cr, Mo). An arsenic-bridged ferrocenophane 16 can be isolated from the reaction of $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})_2 \times \text{TMEDA}$ with AsCl_3 . The reaction of 4 with $\text{Me}_3\text{SiNSNSiMe}_3$ also produces a condensed ferrocenophane derivative, $(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{FeAs}_2\text{N}_6\text{S}_4$ (17). The molecular structures of 13 and 17 have been determined by X-ray diffraction.

Ausgangsverbindungen

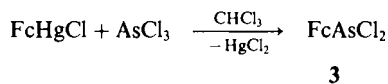
Als Ausgangsmaterialien für die nachfolgend beschriebenen Versuche dienten die primären Ferrocenylphosphane und -arsane $\text{FcP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (1), FcPH_2 (2), FcAsCl_2 (3) (Fc = Ferrocenyl) und $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{AsCl}_2)_2$ (4). Hiervon waren $\text{FcP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ⁴⁾ und FcAsCl_2 ⁵⁾ bereits aus der Literatur bekannt. Beide Verbindungen sind in geringer Ausbeute (11%) durch Friedel-Crafts-Reaktionen aus Ferrocen zugänglich ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$).



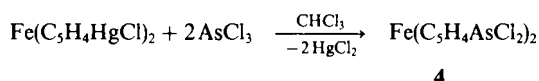
Reines 3 ist nach diesem Verfahren nicht erhältlich. Zur Abtrennung des unumgesetzten Ferrocens muß das Rohprodukt zunächst zu $(\text{FcAsO})_2$ hydrolysiert werden, das dann beim Behandeln mit konz. HCl reines FcAsCl_2 liefert⁵⁾. Die Darstellung von 3 konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit wesentlich verbessert werden. Zunächst wurde gefunden, daß 3 bei der Umsetzung von AsCl_3 mit in situ hergestelltem Ferrocenyllithium⁶⁾ in 17proz. Ausbeute gebildet wird.



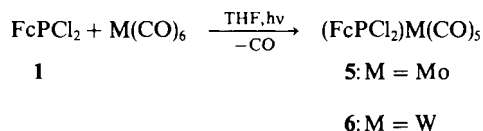
Noch bessere Ergebnisse wurden bei Verwendung von FcHgCl als Ausgangsmaterial erzielt. Diese Reaktion liefert nach einfacher Aufarbeitung reines **3** in 86proz. Ausbeute.



Das in der Literatur noch nicht beschriebene Ferrocenylphosphan FcPH_2 (**2**) ließ sich problemlos durch Reduktion von **1** mit LiAlH_4 darstellen. FcPH_2 fällt als luftempfindliches, gelbes Öl an (59% Ausbeute). Das ebenfalls noch nicht bekannte 1,1'-Bis(dichlorarsino)ferrocen (**4**) ließ sich nicht aus Dilithioferrocen und AsCl_3 darstellen. Auch hier erwies sich das leicht zugängliche Quecksilber-Derivat $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{HgCl})_2$ als besonders günstiges Ausgangsmaterial. Durch mehrstündiges Erhitzen von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{HgCl})_2$ mit überschüssigem Arsen-trichlorid konnte **4** in 86proz. Ausbeute als dunkelrotes Öl isoliert werden.

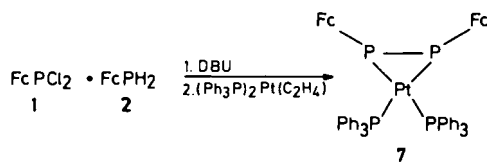


Um die Reaktivität von komplexiertem FcPCL_2 zu untersuchen, wurden zwei Carbonyl-Komplexe dieser Verbindung synthetisiert. $(\text{FcPCL}_2)_2\text{Mo}(\text{CO})_5$ (**5**) und $(\text{FcPCL}_2)_2\text{W}(\text{CO})_5$ (**6**) wurden auf photochemischem Wege dargestellt und in Form von orangefelben, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Pulvern isoliert.



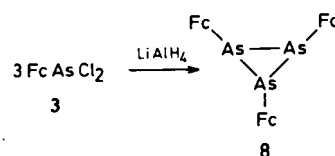
Dreigliedrige Ringe

Nach der erfolgreichen Synthese eines Ferrocen-substituierten Arsen-Phosphor-Platin-Rings³⁾ sollte nun versucht werden, ausgehend von einfachen Ferrocenylphosphanen und -arsanen weitere dreigliedrige Ringsysteme zu isolieren. Die Darstellung eines P_2Pt -Rings mit Ferrocen-Substituenten gelang bei Versuchen zur Bildung von Diferrocenyldiphosphen, $\text{FcP}=\text{PFc}$. Setzt man FcPH_2 in THF mit einer äquimolaren Menge FcPCL_2 in Gegenwart von Diazabicycloundecen (DBU) bei 0°C um, so erhält man eine orangefarbene Suspension, die laut ^{31}P -NMR-Spektrum ein Gemisch von Ferrocenylcyclophosphanen $(\text{FcP})_n$ enthält. Weder unter diesen Bedingungen noch bei -78°C läßt sich die Bildung von $\text{FcP}=\text{PFc}$ nachweisen. Das Cyclophosphan-Rohprodukt kann jedoch mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ zu einem Platin-Komplex des Diferrocenyldiphosphens abgebaut werden.

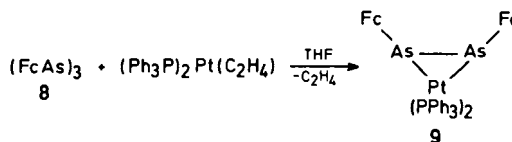


Das Vorliegen eines Ferrocenyl-substituierten dreigliedrigen P_2Pt -Rings läßt sich zweifelsfrei aus den ^{31}P -NMR-Daten ableiten. Ein vergleichbarer Komplex, $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{P}-\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)-\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$, wurde bereits durch Reaktion von $(\text{C}_6\text{F}_5\text{P})_4$ mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}$ erhalten⁷⁾.

Auch aus FcAsCl_2 (**3**) konnten dreigliedrige Ringsysteme mit Ferrocenyl-Substituenten synthetisiert werden. Triferrocenyltriarsiran (**8**) entsteht bei der Reduktion von **3** mit Zink oder LiAlH_4 in nahezu quantitativer Ausbeute als gelbes, schwer lösliches, mikrokristallines Pulver.



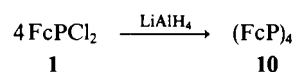
$(\text{FcAs})_3$ ist sehr beständig gegenüber Sauerstoff und Hydrolyse. Im FD-Massenspektrum beobachtet man den Molekülpeak bei $m/z = 780$. Der intensivitätsstärkste Peak ($m/z = 445$) wird dem Fragment-Ion Fc_2As zugeordnet. Das IR-Spektrum von **8** zeigt schwache Banden für die $\text{As}-\text{As}$ -Schwingungen bei $\tilde{\nu} = 360, 335$ und 290 cm^{-1} . Eine Verbindung der Zusammensetzung $(\text{FcAs})_n$ wurde bereits 1965 erwähnt⁵⁾. Es wurde das Vorliegen einer hexameren Spezies postuliert, doch ließ sich das Produkt nicht ausreichend charakterisieren. Analog zur Darstellung des P_2Pt -Ringsystems **7** konnte auch der homologe Platin-Komplex des in freier Form instabilen Diferrocenyldiarsens, $\text{FcAs}=\text{AsFc}$, isoliert werden. Dazu wurde **8** mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ im Molverhältnis 2:3 zur Reaktion gebracht. Nach Umkristallisieren aus Toluol/*n*-Hexan läßt sich der As_2Pt -Heterocyclus **9** in nahezu quantitativer Ausbeute als hellrotes, mikrokristallines Pulver isolieren.



Massenspektrometrisch konnte die Molmasse zu 1240 g mol^{-1} bestimmt werden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet man ein Singulett bei $\delta = 23.1$. Aus der Literatur war bisher nur die Verbindung $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{As}-\text{As}(\text{C}_6\text{F}_5)-\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ bekannt, die bei der Reaktion von $(\text{C}_6\text{F}_5\text{As})_4$ mit $(\text{PPh}_3)_3\text{Pt}$ entsteht⁷⁾.

Viergliedrige Ringe

Im Unterschied zu FcAsCl_2 , das bei der Reduktion das Cyclotriarsan $(\text{FcAs})_3$ liefert, entsteht aus FcPCL_2 durch Behandeln mit LiAlH_4 ein viergliedriger Cyclophosphan-Ring in 70proz. Ausbeute.

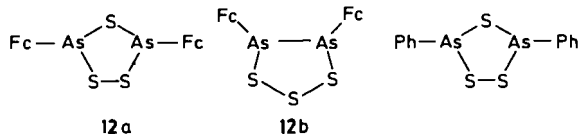


Verbindung **10** bildet sich auch bei der Reduktion von **1** mit Mg oder Zn. Tetraferrocenyltetraphosphetan ist in or-

ganischen Lösungsmitteln nur wenig löslich und weitgehend luft- und hydrolysebeständig. Das FI-Massenspektrum zeigt den Molpeak bei $m/z = 864$ und bestätigt somit die tetramere Struktur von **10**. In den Carbonyl-Komplexen $(\text{Fc-PCl}_2)_2\text{M}(\text{CO})_4$ (**5**, **6**; $\text{M} = \text{Mo}$, W) scheint die Reaktivität der P–Cl-Bindungen gegenüber dem freien Liganden stark herabgesetzt zu sein. Diese beiden Komplexe ließen sich in THF-Lösung weder mit Mg noch mit Zn zu metallkomplexierten Oligophosphanen oder Carbonyl-Derivaten des Di-ferrocenyldiphosphens reduzieren.

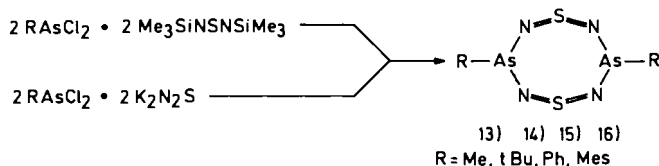
Fünfgliedrige Ringe

Escudie et al. beschrieben 1983 die Addition von Schwefel an die P=As-Doppelbindung in $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CAs}=\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ ⁸⁾, die zu dreigliedrigen Schwefel-haltigen Ringen führt. In diesem Zusammenhang haben wir auch das Reaktionsverhalten des kürzlich von uns beschriebenen Phosphaarsens $\text{FcAs}=\text{P}(2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)$ ³⁾ (**11**) gegenüber Schwefel untersucht. Frisch hergestelltes, tiefviolett **11** reagiert in THF mit überschüssigem S_8 zu einer hellroten Lösung.⁴⁾ ³¹P-NMR-spektroskopisch läßt sich die Bildung des bereits 1983 beschriebenen 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂PS₂⁹⁾ nachweisen. Die chromatographische Aufarbeitung des Reaktionsgemisches lieferte ein orangefarbenes, mikrokristallines Produkt der Zusammensetzung $\text{Fc}_2\text{As}_2\text{S}_3$ (**12**), für das zwei Strukturisomere formuliert werden können (**12a**, **12b**).



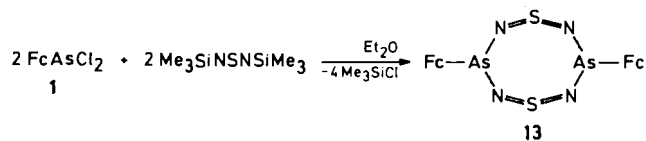
Achtgliedrige Ringe

Substituierte Dithiatetrazadiarsocine $\text{RAs}(\text{NSN})_2\text{AsR}$ sind schon länger bekannt. Man erhält sie in einfacher Weise durch Reaktion von Alkyl- oder Arylarsendichloriden mit *N,N*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid¹¹⁾ oder $\text{K}_2\text{N}_2\text{S}$ ¹²⁾.

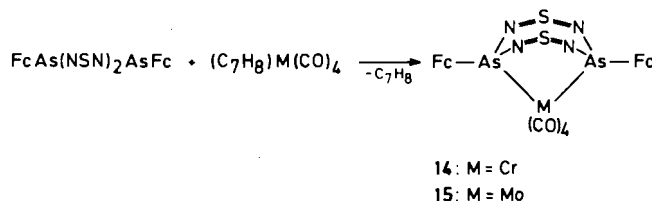


Es war nun von Interesse, ausgehend von FcAsCl_2 ein metallorganisch substituiertes Dithiatetrazadiarsocin-Derivat zu synthetisieren. Durch Umsetzung von **1** mit $\text{Me}_3\text{SiNSNSiMe}_3$ im Molverhältnis 1:1 läßt sich $\text{FcAs}(\text{NSN})_2\text{AsFc}$ (**13**) in 73proz. Ausbeute in Form eines dunkelroten, mikrokristallinen Pulvers isolieren.

$\text{FcAs}(\text{NSN})_2\text{AsFc}$ ist hydrolysebeständig und luftstabil. Das EI-Massenspektrum zeigt bei m/z (%) = 640 (81) den



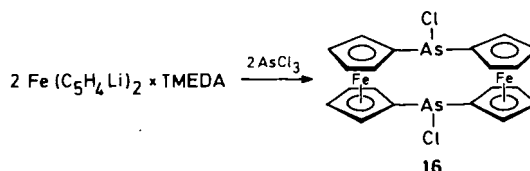
Molekülpeak. Ebenso wie die Alkyl- und Aryl-substituierten $\text{RAs}(\text{NSN})_2\text{AsR}$ -Derivate^{17,18)} sollte sich auch **13** gut als Komplexligand für Übergangsmetalle eignen. Dies wurde exemplarisch an Reaktionen mit den Norbornadien-Komplexen $(\text{C}_7\text{H}_8)\text{M}(\text{CO})_4$ ($\text{M} = \text{Cr}$, Mo) untersucht. Beide Komplexe reagieren bei Raumtemperatur mit **13** unter Bildung von tiefroten Lösungen, aus denen durch Kristallisation (Toluol/*n*-Hexan) die Tetracarbonyl-Komplexe **14** und **15** isoliert werden können.



Die Carbonyl-Derivate **14** und **15** bilden schwarze, glänzende Kristalle. Sie sind beständig gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit und auch thermisch sehr stabil.

Arsen-haltige Ferrocenophan-Derivate

Wie schon erwähnt, konnte $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{AsCl}_2)_2$ (**4**) nicht aus Dilithioferrocen und Arsen-trichlorid dargestellt werden. Setzt man $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})_2 \times \text{TMEDA}$ in DME bei -78°C mit überschüssigem AsCl_3 um, so erhält man ein in *n*-Hexan unlösliches, braunes Rohprodukt. Durch Chromatographie an Kieselgel (Elutionsmittel: Et_2O) ließ sich nach Umkristallisieren aus Toluol/*n*-Hexan ein orangefarbenes Pulver isolieren. Die Molmasse wurde massenspektrometrisch zu $588 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ bestimmt. Hieraus sowie aus den übrigen spektroskopischen Daten ergibt sich das Vorliegen eines AsCl -verbrückten Ferrocenophans **16**¹⁹⁾.

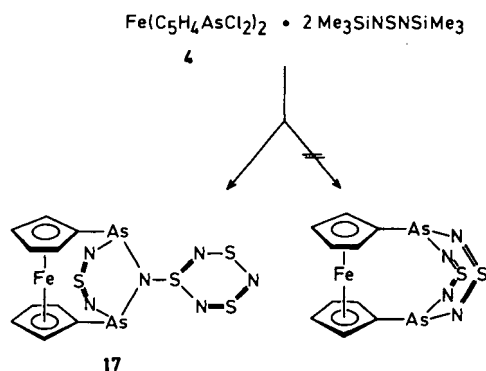


Eine strukturell verwandte Verbindung, in der die AsCl -Gruppen durch $\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ -Einheiten ersetzt sind, wurde 1983 beschrieben²⁰⁾. Diese Verbindung entsteht in geringen Ausbeuten bei der Reaktion von Dilithioferrocen mit $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{SnCl}_2$.

Ein ungewöhnliches kondensiertes Ferrocenophan-Derivat wurde schließlich bei dem Versuch erhalten, die AsCl_2 -Gruppen in $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{AsCl}_2)_2$ (**4**) durch NSN -Einheiten zu überbrücken. In CHCl_3 -Lösung reagiert **4** mit zwei Äquivalenten $\text{Me}_3\text{SiNSNSiMe}_3$ zu einem roten Produkt der Zusammensetzung $(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{FeAs}_2\text{N}_6\text{S}_4$. Die Molekülstruktur dieser Verbindung konnte erst durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zweifelsfrei bestimmt werden. Es handelt sich um ein kondensiertes Ferrocenophan mit einem zusätzlichen S_3N_3 -Substituenten.

Das IR-Spektrum von **17** zeigt vier starke Banden für die asymmetrischen und symmetrischen $\text{N}=\text{S}=\text{N}$ -Schwingun-

gen im Bereich zwischen $\tilde{\nu} = 1150$ und 1020 cm^{-1} . Im FD-Massenspektrum kann der Molekülpeak bei $m/z = 546$ beobachtet werden. Ähnlich wie bei der Verbindung $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NS}_3\text{N}_3^{21)}$ wird im FI-Massenspektrum von **17** zunächst der sechsgliedrige S_3N_3 -Ring abgespalten. Die Fragment-Ionen mit der höchsten Masse sind $(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{FeAs}_2\text{S}_2\text{N}_2$ ($m/z = 426$) und $(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{FeAs}_2\text{N}_3\text{S}$ ($m/z = 408$).



Molekülstruktur von $\text{FcAs}(\text{NSN})_2\text{AsFc}$ (**13**)

Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur von **13** im Kristall. Atomkoordinaten, Bindungsabstände und -winkel sind in den Tab. 1–3 aufgeführt. Die Struktur von $\text{FcAs}(\text{NSN})_2\text{AsFc}$ besitzt mm -Symmetrie. Dabei liegt der zentrale $\text{As}_2\text{N}_4\text{S}_2$ -Ring in einer Bootkonformation vor. Die $\text{N}=\text{S}=\text{N}$ - und $\text{N}-\text{As}-\text{N}$ -Einheiten sind jeweils koplanar angeordnet. Die $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)$ -Verbindungsachse verläuft nahezu parallel zu der von den Stickstoff-Atomen gebildeten Ebene. So sind die Wechselwirkungen der unsubstituierten Cp-Ringe mit dem Arsen-Schwefel-Stickstoff-Ring am geringsten. Die Cyclopentadienyl-Ringe stehen ekliptisch und

parallel zueinander. Der mittlere $\text{S}-\text{N}$ -Abstand beträgt 152.5 pm , der mittlere $\text{As}-\text{N}$ -Abstand 186.9 pm . Somit kann man der $\text{S}-\text{N}$ -Bindung Doppelbindungs- und der $\text{As}-\text{N}$ -Bindung Einfachbindungscharakter zuordnen. Es bestehen transannulare $\text{As}-\text{As}$ -Wechselwirkungen, da der $\text{As}-\text{As}$ -Abstand mit 388 pm um 22 pm kürzer ist als die Summe der van-der-Waals-Radien. Die $\text{N}-\text{As}-\text{N}$ - und $\text{N}-\text{S}-\text{N}$ -Bindungswinkel betragen im Mittel 100 bzw. 125° .

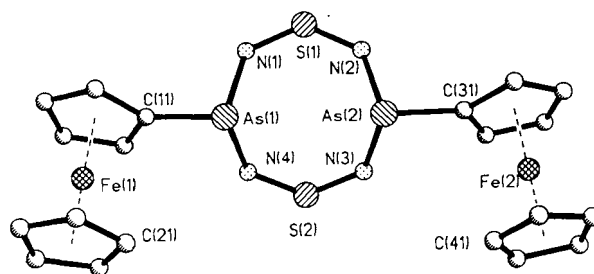


Abb. 1. Molekülstruktur von **13**

Tab. 2. Bindungslängen [pm] von **13**

As(1)-C(11)	190.9 (8)	As(1)-N(1)	187.0 (8)
As(1)-N(4)	186.9 (8)	C(11)-C(12)	141.8 (11)
C(11)-C(15)	143.3 (14)	C(11)-Fe(1)	203.1 (10)
C(12)-C(13)	143.7 (13)	C(12)-Fe(1)	203.1 (10)
C(13)-C(14)	139.9 (13)	C(13)-Fe(1)	206.3 (9)
C(14)-C(15)	141.2 (12)	C(14)-Fe(1)	205.4 (9)
C(15)-Fe(1)	202.4 (9)	Fe(1)-C(21)	203.0 (9)
Fe(1)-C(22)	202.2 (10)	Fe(1)-C(23)	203.3 (13)
Fe(1)-C(24)	202.4 (16)	Fe(1)-C(25)	202.9 (11)
C(21)-C(22)	140.0 (13)	Fe(1)-C(25)	139.5 (17)
C(22)-C(23)	140.0 (18)	C(23)-C(24)	138.5 (17)
C(24)-C(25)	137.7 (18)	N(1)-S(1)	151.9 (8)
S(1)-N(2)	150.9 (7)	N(2)-As(2)	188.2 (8)
As(2)-C(31)	191.5 (9)	As(2)-N(3)	185.7 (7)
C(31)-C(32)	142.3 (13)	C(31)-C(35)	143.9 (10)
C(31)-Fe(2)	202.9 (8)	C(32)-C(33)	142.1 (14)
C(32)-Fe(2)	202.7 (8)	C(33)-C(34)	135.2 (13)
C(33)-Fe(2)	205.1 (12)	C(34)-C(35)	142.0 (16)
C(34)-Fe(2)	204.2 (11)	C(35)-Fe(2)	202.1 (9)
Fe(2)-C(41)	200.6 (21)	Fe(2)-C(42)	201.2 (23)
Fe(2)-C(43)	201.1 (14)	C(21)-C(44)	199.5 (14)
Fe(2)-C(45)	202.7 (15)	C(41)-C(42)	134.0 (32)
C(41)-C(45)	131.6 (21)	C(42)-C(43)	141.2 (37)
C(43)-C(44)	131.4 (25)	C(44)-C(45)	133.3 (24)
N(3)-S(2)	154.6 (7)	S(2)-N(4)	152.7 (9)

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\times 10^{-1}$) [pm^2] von **13**, $U(\text{eq})$ berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	$U(\text{eq})$
As(1)	-1580(1)	-1151(1)	-968(1)	44(1)
C(11)	-2810(6)	-624(6)	-1760(8)	43(3)
C(12)	-3537(6)	-907(6)	-2904(8)	45(4)
C(13)	-4356(6)	-339(6)	-3044(8)	49(4)
C(14)	-4132(7)	272(6)	-1985(9)	49(4)
C(15)	-3192(7)	103(6)	-1180(9)	49(4)
Fe(1)	-3940(1)	-1117(1)	-1365(1)	40(1)
C(21)	-3485(8)	-2287(7)	-248(10)	62(5)
C(22)	-4248(8)	-2518(7)	-1354(10)	64(5)
C(23)	-5019(8)	-1971(9)	-1349(11)	78(5)
C(24)	-4726(10)	-1400(8)	-264(12)	72(6)
C(25)	-3793(10)	-1595(8)	415(9)	77(6)
N(1)	-994(5)	-297(5)	-1740(8)	58(3)
S(1)	14(2)	-285(2)	-1717(2)	56(1)
N(2)	728(5)	-1068(5)	-1188(8)	57(3)
As(2)	725(1)	-2151(1)	-193(1)	44(1)
C(31)	1862(6)	-2646(5)	-335(7)	38(3)
C(32)	1987(7)	-3260(6)	-1280(8)	47(4)
C(33)	2966(7)	-3458(7)	-911(9)	54(4)
C(34)	3431(7)	-3017(7)	212(10)	60(4)
C(35)	2779(6)	-2505(6)	624(9)	50(4)
Fe(2)	2439(1)	-3903(1)	460(1)	44(1)
C(41)	1559(10)	-4584(14)	1160(21)	126(9)
C(42)	1727(20)	-5136(14)	281(15)	158(12)
C(43)	2708(18)	-5300(10)	801(22)	136(13)
C(44)	3053(9)	-4819(10)	1878(16)	89(7)
C(45)	2343(13)	-4400(9)	2120(12)	88(7)
N(3)	-36(5)	-2956(5)	-1456(8)	66(3)
S(2)	-1112(2)	-2951(2)	-2186(3)	69(1)
N(4)	-1795(5)	-2174(5)	-2109(8)	63(3)

Molekülstruktur von $(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{FeAs}_2\text{N}_6\text{S}_4$ (**17**)

Abb. 2 zeigt die Struktur von **17** im Kristall. In den Tab. 4–6 sind die Atomkoordinaten, Bindungsabstände und -winkel aufgelistet. In der Verbindung **17** liegt ein Diarsa-

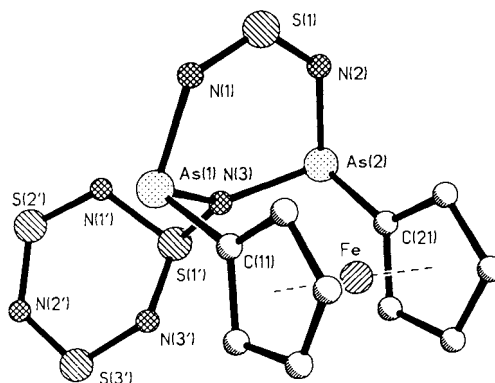


Abb. 2. Molekülstruktur von **17**

Tab. 3. Bindungswinkel [°] von 13

C(11)-As(1)-N(1)	94.8(4)	C(11)-As(1)-N(4)	94.2(3)
N(1)-As(1)-N(4)	100.3(4)	As(1)-C(11)-C(12)	129.2(7)
As(1)-C(11)-C(15)	123.4(6)	C(12)-C(11)-C(15)	107.2(7)
As(1)-C(11)-Fe(1)	121.9(4)	C(12)-C(11)-Fe(1)	69.6(6)
C(15)-C(11)-Fe(1)	69.0(6)	C(11)-C(12)-C(13)	108.1(8)
C(11)-C(12)-Fe(1)	69.6(6)	C(13)-C(12)-Fe(1)	70.6(6)
C(12)-C(13)-C(14)	107.6(7)	C(12)-C(13)-Fe(1)	68.3(5)
C(14)-C(13)-Fe(1)	69.8(5)	C(13)-C(14)-C(15)	109.0(8)
C(13)-C(14)-Fe(1)	70.5(5)	C(15)-C(14)-Fe(1)	68.6(5)
C(11)-C(15)-C(14)	108.0(7)	C(11)-C(15)-Fe(1)	69.6(5)
C(14)-C(15)-Fe(1)	70.9(5)	C(11)-Fe(1)-C(12)	40.8(3)
C(11)-Fe(1)-C(13)	68.8(3)	C(12)-Fe(1)-C(13)	41.1(4)
C(11)-Fe(1)-C(14)	68.6(4)	C(12)-Fe(1)-C(14)	68.2(4)
C(13)-Fe(1)-C(14)	39.7(4)	C(11)-Fe(1)-C(15)	41.4(4)
C(12)-Fe(1)-C(15)	68.9(4)	C(13)-Fe(1)-C(15)	68.1(3)
C(14)-Fe(1)-C(15)	40.5(3)	C(11)-Fe(1)-C(21)	106.1(4)
C(12)-Fe(1)-C(21)	119.7(4)	C(13)-Fe(1)-C(21)	156.0(4)
C(14)-Fe(1)-C(21)	162.1(4)	C(15)-Fe(1)-C(21)	124.4(4)
C(11)-Fe(1)-C(22)	123.1(5)	C(12)-Fe(1)-C(22)	106.5(4)
C(13)-Fe(1)-C(22)	121.5(4)	C(14)-Fe(1)-C(22)	156.8(4)
C(15)-Fe(1)-C(22)	160.8(4)	C(21)-Fe(1)-C(22)	40.4(4)
C(11)-Fe(1)-C(23)	160.7(5)	C(12)-Fe(1)-C(23)	125.0(4)
C(13)-Fe(1)-C(23)	109.2(4)	C(14)-Fe(1)-C(23)	122.9(4)
C(15)-Fe(1)-C(23)	157.2(5)	C(21)-Fe(1)-C(23)	67.6(5)
C(22)-Fe(1)-C(23)	40.4(5)	C(11)-Fe(1)-C(24)	156.4(4)
C(12)-Fe(1)-C(24)	162.4(4)	C(13)-Fe(1)-C(24)	126.5(4)
C(14)-Fe(1)-C(24)	110.2(5)	C(15)-Fe(1)-C(24)	122.1(5)
C(21)-Fe(1)-C(24)	67.4(5)	C(22)-Fe(1)-C(24)	67.6(5)
C(23)-Fe(1)-C(24)	39.9(5)	C(11)-Fe(1)-C(25)	120.7(5)
C(12)-Fe(1)-C(25)	155.3(5)	C(13)-Fe(1)-C(25)	162.5(5)
C(14)-Fe(1)-C(25)	126.6(4)	C(15)-Fe(1)-C(25)	108.3(4)
C(21)-Fe(1)-C(25)	40.2(5)	C(22)-Fe(1)-C(25)	67.6(4)
C(23)-Fe(1)-C(25)	67.0(5)	C(24)-Fe(1)-C(25)	39.7(5)
Fe(1)-C(21)-C(22)	69.5(6)	Fe(1)-C(21)-C(25)	69.9(6)
C(22)-C(21)-C(25)	107.5(10)	Fe(1)-C(22)-C(21)	70.1(6)
Fe(1)-C(22)-C(23)	70.2(7)	C(21)-C(22)-C(23)	107.6(10)
Fe(1)-C(23)-C(22)	69.4(7)	Fe(1)-C(23)-C(24)	69.7(8)
C(22)-C(23)-C(24)	107.9(10)	Fe(1)-C(24)-C(23)	70.4(9)
Fe(1)-C(24)-C(25)	70.3(9)	C(23)-C(24)-C(25)	108.6(12)
Fe(1)-C(25)-C(21)	69.9(7)	Fe(1)-C(25)-C(24)	69.9(7)
C(21)-C(25)-C(24)	108.4(9)	As(1)-N(1)-S(1)	129.5(4)
N(1)-S(1)-N(2)	125.3(5)	S(1)-N(2)-As(2)	132.0(4)
N(2)-As(2)-C(31)	93.3(4)	N(2)-As(2)-N(3)	100.1(3)
C(31)-As(2)-N(3)	93.1(3)	As(2)-C(31)-C(32)	129.5(6)
As(2)-C(31)-C(35)	123.5(7)	C(32)-C(31)-C(35)	106.8(8)
As(2)-C(31)-Fe(2)	122.9(5)	C(32)-C(31)-Fe(2)	69.4(5)
C(35)-C(31)-Fe(2)	68.9(5)	C(31)-C(32)-C(33)	107.4(4)
C(31)-C(32)-Fe(2)	69.6(5)	C(33)-C(32)-Fe(2)	70.5(5)
C(32)-C(33)-C(34)	109.3(10)	C(32)-C(33)-Fe(2)	68.7(6)
C(34)-C(33)-Fe(2)	70.3(7)	C(33)-C(34)-C(35)	109.5(9)
C(33)-C(34)-Fe(2)	71.1(6)	C(35)-C(34)-Fe(2)	68.8(6)
C(31)-C(35)-C(34)	106.9(8)	C(31)-C(35)-Fe(2)	69.5(5)
C(34)-C(35)-Fe(2)	70.3(5)	C(31)-Fe(2)-C(32)	41.1(4)
C(31)-Fe(2)-C(33)	68.4(4)	C(32)-Fe(2)-C(33)	40.8(4)
C(31)-Fe(2)-C(34)	68.7(4)	C(32)-Fe(2)-C(34)	67.6(4)
C(33)-Fe(2)-C(34)	38.6(4)	C(31)-Fe(2)-C(35)	41.6(3)
C(32)-Fe(2)-C(35)	69.1(3)	C(33)-Fe(2)-C(35)	67.6(4)
C(34)-Fe(2)-C(35)	40.9(4)	C(31)-Fe(2)-C(41)	109.9(6)
C(32)-Fe(2)-C(41)	122.3(6)	C(33)-Fe(2)-C(41)	156.6(6)
C(34)-Fe(2)-C(41)	164.4(7)	C(35)-Fe(2)-C(41)	127.7(7)
C(31)-Fe(2)-C(42)	124.8(7)	C(32)-Fe(2)-C(42)	107.3(5)
C(33)-Fe(2)-C(42)	121.5(7)	C(34)-Fe(2)-C(42)	154.8(8)
C(35)-Fe(2)-C(42)	162.8(8)	C(41)-Fe(2)-C(42)	39.0(9)
C(31)-Fe(2)-C(43)	163.2(6)	C(32)-Fe(2)-C(43)	126.3(7)
C(33)-Fe(2)-C(43)	109.3(9)	C(34)-Fe(2)-C(43)	120.6(9)
C(35)-Fe(2)-C(43)	154.3(7)	C(41)-Fe(2)-C(43)	65.2(10)
C(42)-Fe(2)-C(43)	41.1(10)	C(31)-Fe(2)-C(44)	156.3(5)
C(32)-Fe(2)-C(44)	162.0(6)	C(33)-Fe(2)-C(44)	126.2(5)
C(34)-Fe(2)-C(44)	109.8(5)	C(35)-Fe(2)-C(44)	121.4(4)
C(41)-Fe(2)-C(44)	64.8(6)	C(42)-Fe(2)-C(44)	67.0(6)
C(43)-Fe(2)-C(44)	38.3(7)	C(31)-Fe(2)-C(45)	122.6(5)
C(32)-Fe(2)-C(45)	156.4(6)	C(33)-Fe(2)-C(45)	162.5(6)
C(34)-Fe(2)-C(45)	128.6(5)	C(35)-Fe(2)-C(45)	110.5(5)
C(41)-Fe(2)-C(45)	38.1(7)	C(42)-Fe(2)-C(45)	65.6(6)
C(43)-Fe(2)-C(45)	64.4(9)	C(44)-Fe(2)-C(45)	38.7(7)
Fe(2)-C(41)-C(42)	70.8(15)	Fe(2)-C(41)-C(45)	71.9(11)
C(42)-C(41)-C(45)	111.0(18)	Fe(2)-C(42)-C(41)	70.3(12)
Fe(2)-C(42)-C(43)	69.4(12)	C(41)-C(42)-C(43)	103.7(16)
Fe(2)-C(43)-C(42)	69.5(11)	Fe(2)-C(43)-C(44)	70.2(9)
C(42)-C(43)-C(44)	108.4(20)	Fe(2)-C(44)-C(43)	71.5(10)
Fe(2)-C(44)-C(45)	72.0(8)	C(43)-C(44)-C(45)	108.7(15)
Fe(2)-C(45)-C(41)	70.1(12)	Fe(2)-C(45)-C(44)	69.3(10)
C(41)-C(45)-C(44)	108.1(15)	As(2)-N(3)-S(2)	131.0(5)
N(3)-S(2)-N(4)	125.8(4)	As(1)-N(4)-S(2)	128.8(4)

Tab. 4. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\times 10^{-1}$) [pm^2] von 17, $U(\text{eq})$ berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	$U(\text{eq})$
As(1)	3247(2)	4247(2)	518(1)	38(1)
N(1)	1568(15)	4754(16)	524(9)	46(6)
S(1)	666(5)	4273(6)	1130(3)	50(2)
N(2)	948(15)	3138(18)	1814(9)	51(6)
As(2)	2385(2)	2147(2)	2147(1)	36(1)
N(3)	3509(15)	3322(16)	1563(8)	43(6)
S(1')	4787(5)	3731(5)	2070(3)	39(2)
N(1')	4695(13)	5560(16)	2094(8)	39(5)
S(2')	5998(6)	6459(6)	2184(3)	56(2)
N(2')	7154(14)	5637(22)	1870(11)	68(8)
S(3')	7108(6)	3975(7)	1509(4)	67(2)
N(3')	5688(14)	3234(17)	1387(10)	49(6)
Fe	2514(2)	441(3)	183(2)	31(1)
C(11)	2951(17)	2522(19)	-147(11)	42(7)
C(12)	1848(16)	2035(20)	-618(10)	38(6)
C(13)	2146(19)	753(20)	-1064(10)	40(7)
C(14)	3380(18)	428(19)	-883(10)	38(7)
C(15)	3940(17)	1506(18)	-332(11)	33(6)
C(21)	2245(18)	501(17)	1390(9)	33(6)
C(22)	1165(17)	-66(20)	928(10)	36(7)
C(23)	1533(18)	-1377(21)	524(11)	43(7)
C(24)	2813(19)	-1602(18)	707(11)	42(7)
C(25)	3247(15)	-436(20)	1253(11)	38(7)

Tab. 5. Bindungslängen [pm] von 17

As(1)-N(1)	188.8 (16)	As(1)-N(3)	190.2 (13)
As(1)-C(11)	191.3 (17)	N(1)-S(1)	151.6 (17)
S(1)-N(2)	153.0 (16)	N(2)-As(2)	184.7 (16)
As(2)-N(3)	193.2 (15)	As(2)-C(21)	193.3 (15)
N(3)-S(1')	160.3 (16)	S(1')-N(1')	165.6 (15)
S(1')-N(3')	161.2 (17)	N(1')-S(2')	163.2 (16)
S(2')-N(2')	158.6 (18)	N(2')-S(3')	161.2 (17)
S(3')-N(3')	168.3 (16)	Fe-C(11)	202.4 (21)
Fe-C(12)	203.8 (17)	Fe-C(13)	206.4 (16)
Fe-C(14)	205.1 (18)	Fe-C(15)	206.6 (18)
Fe-C(21)	202.1 (15)	Fe-C(22)	204.0 (18)
Fe-C(23)	206.2 (19)	Fe-C(24)	205.0 (17)
Fe-C(25)	202.4 (17)	C(11)-C(12)	144.1 (24)
C(11)-C(15)	146.6 (25)	C(12)-C(13)	142.0 (25)
C(13)-C(14)	138.5 (27)	C(14)-C(15)	142.9 (24)
C(21)-C(22)	143.8 (25)	C(21)-C(25)	141.5 (25)
C(22)-C(23)	143.0 (26)	C(23)-C(24)	141.7 (28)
C(24)-C(25)	143.5 (24)		

AsNSNAs-Einheit mit einem nahezu planaren S_3N_3 -Ring verknüpft. Lediglich der dreifach koordinierte Schwefel ragt geringfügig aus der Ringebene heraus. Der mittlere S-N-Abstand ist mit 163.1 pm um ca. 10 pm länger als eine S-N-Doppelbindung²², aber auch um ca. 10 pm kürzer als eine Einfachbindung (174 pm²³). Die N-S-N-Bindungswinkel liegen zwischen 114.5 und 123.6°. Ringkonformation und Bindungsverhältnisse im sechsgliedrigen Ring sind typisch für S_3N_3X -Moleküle. Man findet sie auch im S_3N_3O -Anion²⁴, in $S_3N_3-N=PPh_3^{21}$ und in $S_3N_3-N=AsPh_3^{25}$.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Stickstoff als Schutzgas durchgeführt (Schlenk-Technik). Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und unter N_2 destilliert. — IR-Spektren: Perkin-Elmer Spektrograph 735 B. Es werden nur die stärksten Banden angegeben. — Raman-Spektren: 1403 Ramalog-Spektrograph, Argon-Laser (Spektra Physics), 514-nm-Linie. — Massenspektren: Varian MAT CH5 und Finnigan MAT 8230. — 1H -NMR-Spektren: Bruker WP 80 SY (80.13 MHz). — ^{13}C -, ^{31}P -NMR-Spektren: Bruker AM 250 (62.896 bzw. 101.256 MHz). — Elementaranalysen:

thiadiazaferrrocenophan vor, das an einem der Brückenstickstoff-Atome mit einem sechsgliedrigen Schwefel-Stickstoff-Ring verknüpft ist. Die beiden Arsen-Atome sind zusätzlich über eine Schwefeldiimid-Einheit verbunden. Der N-S-N-Bindungswinkel von 124.7° ist für Schwefeldiimide charakteristisch. Mit 152.4 pm entspricht die mittlere S-N-Bindungslänge einer S-N-Doppelbindung. Dagegen kann man der As-N-Bindung (Mittel: 186.8 pm) Einfachbindungscharakter zuordnen. Über das N(3)-Atom ist die

Tab. 6. Bindungswinkel [°] von 17

N(1)-As(1)-N(3)	100.0(7)	N(1)-As(1)-C(11)	94.8(7)
N(3)-As(1)-C(11)	99.1(7)	As(1)-N(1)-S(1)	128.0(9)
N(1)-S(1)-N(2)	124.7(9)	S(1)-N(2)-As(2)	130.8(10)
N(2)-As(2)-N(3)	98.4(7)	N(2)-As(2)-C(21)	99.5(7)
N(3)-As(2)-C(21)	97.2(7)	As(1)-N(3)-As(2)	129.2(8)
As(1)-N(3)-S(1')	114.9(9)	As(2)-N(3)-S(1')	115.5(7)
N(3)-S(1')-N(1')	101.0(7)	N(3)-S(1')-N(3')	97.5(8)
N(1')-S(1')-N(3')	109.6(8)	S(1')-N(1')-S(2')	116.4(9)
N(1')-S(2')-N(2')	116.5(9)	S(2')-N(2')-S(3')	123.6(11)
N(2')-S(3')-N(3')	114.5(8)	S(1')-N(3')-S(3')	114.5(9)
C(11)-Fe-C(12)	41.6(7)	C(11)-Fe-C(13)	68.9(7)
C(12)-Fe-C(13)	40.5(7)	C(11)-Fe-C(14)	69.1(7)
C(12)-Fe-C(14)	67.8(7)	C(13)-Fe-C(14)	39.3(8)
C(11)-Fe-C(15)	42.0(7)	C(12)-Fe-C(15)	69.5(7)
C(13)-Fe-C(15)	68.0(7)	C(14)-Fe-C(15)	40.6(7)
C(11)-Fe-C(21)	107.0(7)	C(12)-Fe-C(21)	122.4(7)
C(13)-Fe-C(21)	158.3(8)	C(14)-Fe-C(21)	161.0(8)
C(15)-Fe-C(21)	124.1(7)	C(11)-Fe-C(22)	124.5(7)
C(12)-Fe-C(22)	107.9(7)	C(13)-Fe-C(22)	122.1(7)
C(14)-Fe-C(22)	156.0(7)	C(15)-Fe-C(22)	162.3(7)
C(21)-Fe-C(22)	41.5(7)	C(11)-Fe-C(23)	162.0(8)
C(12)-Fe-C(23)	124.9(7)	C(13)-Fe-C(23)	108.3(7)
C(14)-Fe-C(23)	120.8(7)	C(15)-Fe-C(23)	154.9(7)
C(21)-Fe-C(23)	68.6(7)	C(22)-Fe-C(23)	40.8(7)
C(11)-Fe-C(24)	156.2(8)	C(12)-Fe-C(24)	160.1(7)
C(13)-Fe-C(24)	123.2(7)	C(14)-Fe-C(24)	106.4(7)
C(15)-Fe-C(24)	119.4(7)	C(21)-Fe-C(24)	69.3(7)
C(22)-Fe-C(24)	69.2(8)	C(23)-Fe-C(24)	40.3(8)
C(11)-Fe-C(25)	120.6(7)	C(12)-Fe-C(25)	157.8(7)
C(13)-Fe-C(25)	159.7(7)	C(14)-Fe-C(25)	123.8(7)
C(15)-Fe-C(25)	106.2(7)	C(21)-Fe-C(25)	41.0(7)
C(22)-Fe-C(25)	69.3(7)	C(23)-Fe-C(25)	68.3(7)
C(24)-Fe-C(25)	41.2(7)	As(1)-C(11)-Fe	129.6(9)
As(1)-C(11)-C(12)	130.3(14)	Fe-C(11)-C(12)	69.8(10)
As(1)-C(11)-C(15)	122.3(13)	Fe-C(11)-C(15)	70.5(10)
C(12)-C(11)-C(15)	107.1(15)	Fe-C(12)-C(11)	68.7(9)
Fe-C(12)-C(13)	70.7(10)	C(11)-C(12)-C(13)	107.9(16)
Fe-C(13)-C(12)	68.8(9)	Fe-C(13)-C(14)	69.8(10)
C(12)-C(13)-C(14)	108.9(15)	Fe-C(14)-C(13)	70.8(11)
Fe-C(14)-C(15)	70.2(10)	C(13)-C(14)-C(15)	110.2(16)
Fe-C(15)-C(11)	67.5(10)	Fe-C(15)-C(14)	69.2(10)
C(11)-C(15)-C(14)	105.9(15)	As(2)-C(21)-Fe	129.5(8)
As(2)-C(21)-C(22)	128.9(14)	Fe-C(21)-C(22)	70.0(9)
As(2)-C(21)-C(25)	122.7(13)	Fe-C(21)-C(25)	69.7(10)
C(22)-C(21)-C(25)	108.2(14)	Fe-C(22)-C(21)	68.6(10)
Fe-C(22)-C(23)	70.4(11)	C(21)-C(22)-C(23)	106.8(16)
Fe-C(23)-C(22)	68.7(10)	Fe-C(23)-C(24)	69.4(10)
C(22)-C(23)-C(24)	109.3(16)	Fe-C(24)-C(23)	70.3(10)
Fe-C(24)-C(25)	68.4(10)	C(23)-C(24)-C(25)	107.1(15)
Fe-C(25)-C(21)	69.4(9)	Fe-C(25)-C(24)	70.3(10)
C(21)-C(25)-C(24)	108.6(15)		

Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen und Analytisches Laboratorium des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen.

Ferrocenylphosphan (2): Zu 0.2 g (5.3 mmol) LiAlH_4 in 20 ml Et_2O tropft man bei 0°C eine Lösung von 2.0 g (6.9 mmol) $\text{FcP}(\text{Cl})_2$ in 40 ml Et_2O und erhitzt 1 h zum Rückfluß. Nach vorsichtiger Zugabe von 1 ml H_2O wird der Ansatz weitere 2 h zum Rückfluß erhitzt, filtriert und das Filtrat mit CaCl_2 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 0.9 g (59%) **3** als gelbes Öl. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2225 \text{ cm}^{-1}$ s, 1200 s, 1165 s, 1105 s, 1025 s, 995 s, 820 s. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 3.8$ (d, $J_{\text{P,H}} = 206.1 \text{ Hz}$, PH_2), 4.2 (s, C_5H_5), 4.3 (s, C_5H_4). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 69.4$ (s, C_5H_5), 70.2 (d, $J_{\text{P,C}} = 25.7 \text{ Hz}$, C_5H_4), 71.6 (d, $J_{\text{P,C}} = 7.9 \text{ Hz}$, C_5H_4), 73.7 (d, $J_{\text{P,C}} = 12.3 \text{ Hz}$, C_5H_4). — $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 145.1$ (s). — MS (EI): m/z (%) = 218 (100) [M^+], 217 (76) [FcPH^+], 152 (54) [$\text{C}_5\text{H}_4\text{FeP}^+$], 121 (43) [$\text{C}_5\text{H}_4\text{Fe}^+$].

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{FeP}$ (218.0) Ber. C 55.1 H 5.1
Gef. C 54.1 H 5.4

Dichlor(ferrocenyl)arsan (3): a) Darstellung aus FcLi : Zu 20.0 g (0.108 mol) Ferrocen in 300 ml Et_2O tropft man 62.7 ml *n*-Butyllithium-Lösung (1.7 N in *n*-Hexan) und läßt 6 h bei Raumtemp. rühren. Die entstandene rotbraune Suspension wird in einen Tropftrichter übergeführt und innerhalb von 1.5 h bei -10°C zu 50.0 ml (0.750 mol) AsCl_3 in 100 ml Et_2O getropft. Nach 12stdg. Rühren bei Raumtemp. werden alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt. Der braune Rückstand wird mit wenig 2 N NaOH -Lösung verrieben und solange mit verd. NaOH extrahiert, bis das Filtrat farblos abläuft. Das Filtrat wird mit konz. HCl neutralisiert und 3 h auf

4°C abgekühlt. Filtration und Trocknen i. Vak. liefert 5.5 g (23%) $(\text{FcAsO})_2$. Dieses Zwischenprodukt wird mit 20 ml konz. HCl gründlich verrieben und der entstandene rotbraune Brei durch eine Filterfritte gesaugt. Das Produkt wird aus dem Filtrerrückstand mit 250 ml heißem *n*-Heptan extrahiert. Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren des Rückstands aus wenig heißem *n*-Heptan liefert 6.2 g (17% bezogen auf Ferrocen) **3**. Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen in Lit.⁵⁾ überein.

b) Darstellung aus FcHgCl : Zu einer Suspension von 8.3 g (15.7 mmol) $\text{FcHgCl}^{26)}$ in 150 ml CH_2Cl_2 gibt man 10.6 g (4.1 ml, 59.1 mmol) AsCl_3 und erhitzt anschließend 3 h zum Rückfluß. Nach Abkühlen auf Raumtemp. werden alle flüchtigen Anteile i. Vak. entfernt. Aus dem Rückstand läßt sich das Produkt mit siedendem *n*-Hexan extrahieren. Filtrieren und Eindampfen zur Trockne liefert 4.5 g (86%) **3** als feines, gelbes Pulver.

1,1'-Bis(dichlorarsino)ferrocen (4): 15.0 g (22.8 mmol) $\text{Fc}(\text{C}_5\text{H}_4\text{HgCl})_2^{26)}$ in 150 ml CHCl_3 werden mit 40 ml AsCl_3 (20facher Überschuß) versetzt und 3 h zum Rückfluß erhitzt. Die entstandene tiefrote Lösung wird i. Vak. zur Trockne eingedampft und der dunkle, ölige Rückstand mehrmals mit *n*-Hexan extrahiert. Erneutes Eindampfen i. Vak. liefert 9.3 g (86%) **4** als rotes Öl, das sich nicht unzersetzt destillieren läßt. — IR (Nujol/KBr): $\tilde{\nu} = 2960 \text{ cm}^{-1}$ vs, 2880 s, 1720 vs, 1460 s, 1380 s, 1285 s, 1270 s, 1145 s, 1120 s, 1070 s, 1020 s, 825 s, 740 s. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 4.2$ (m). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 72.3$, 73.0, 86.2 (C_5H_4). — MS (EI): m/z (%) = 475 (13) [M^+], 440 (6) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 150 (100) [As_2^+], 140 (1) [CpAs^+], 56 (18) [Fe^+].

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{As}_2\text{Cl}_4\text{Fe}$ (475.7) Ber. C 25.3 H 1.7
Gef. C 24.3 H 1.1

Tetracarbonyl[dichlor(ferrocenyl)phosphan]molybdän(0) (5), Tetracarbonyl[dichlor(ferrocenyl)phosphan]wolfram(0) (6): 4.5 g (15.7 mmol) $\text{FcP}(\text{Cl})_2$ und 15.7 mmol $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Mo}$: 3.8 g, $\text{M} = \text{W}$: 5.2 g) in 100 ml THF werden bis zur Abspaltung von einem Äquivalent CO bestrahlt (ca. 6 h; UV-Lampe, 125 Watt). Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand mit 300 ml *n*-Hexan extrahiert. Filtration und erneutes Eindampfen zur Trockne liefert ein öliges Rohprodukt, das aus wenig *n*-Hexan umkristallisiert wird. — Ausb. 1.4 g (17%) **5**, 4.6 g (48%) **6**. Die orangefarbenen Kristallpulver sind in den üblichen organischen Lösungsmitteln gut löslich.

5: Zers.-P. 89°C . — IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2095 \text{ cm}^{-1}$ vs, 1990 vs, 1950 vs. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS): $\delta = 4.1$ (s, C_5H_5), 4.2 (s, C_5H_4 , 2H), 4.4 (s, C_5H_4 , 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , TMS): $\delta = 70.8$ (d, $J_{\text{P,C}} = 3.3 \text{ Hz}$, Fc), 71.8 (d, $J_{\text{P,C}} = 19.5 \text{ Hz}$, Fc), 72.8 (d, $J_{\text{P,C}} = 9.5 \text{ Hz}$, Fc), 88.8 (d, $J_{\text{P,C}} = 21.6 \text{ Hz}$, Fc), 203.8 (d, $J_{\text{P,C}} = 10.7 \text{ Hz}$, CO *cis*), 208.5 (d, $J_{\text{P,C}} = 45.4 \text{ Hz}$, CO *trans*). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 174.5$. — MS (EI): m/z (%) = 524 (18) [M^+], 496 (2) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 440 (5) [$\text{M}^+ - 3 \text{ CO}$], 384 (32) [$\text{M}^+ - 5 \text{ CO}$], 251 (100) [FcP^+], 216 (26) [FcP^+].

$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{FeMoO}_3\text{P}$ (522.9) Ber. C 34.5 H 1.7
Gef. C 34.9 H 2.8

6: Zers.-P. 96°C . — IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2090 \text{ cm}^{-1}$ vs, 1995 vs, 1950 vs. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS): $\delta = 4.1$ (s, C_5H_5), 4.3 (m, C_5H_4). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , TMS): $\delta = 70.9$ (d, $J_{\text{P,C}} = 7.8 \text{ Hz}$, Fc), 71.9 (d, $J_{\text{P,C}} = 19.1 \text{ Hz}$, Fc), 72.8 (d, $J_{\text{P,C}} = 10.1 \text{ Hz}$, Fc), 89.4 (d, $J_{\text{P,C}} = 28.8 \text{ Hz}$, Fc), 195.1 (d, $J_{\text{P,C}} = 8.1 \text{ Hz}$, CO *cis*), 198.1 (d, $J_{\text{P,C}} = 43.4 \text{ Hz}$, CO *trans*). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 131.9$ ($J_{\text{P,W}} = 338 \text{ Hz}$).

$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{FeO}_3\text{PW}$ (610.8) Ber. C 29.5 H 1.5 Cl 11.6
Gef. C 31.8 H 2.2 Cl 10.2

(η^2 -Diferrocenyldiphosphen)bis(triphenylphosphan)platin(0) (7): 1.12 g (5.1 mmol) **2** werden zusammen mit 1.48 g (12.0 mmol) DBU

in 60 ml THF gelöst und bei 0°C innerhalb von 1 h mit einer Lösung von 1.46 g (5.1 mmol) FcPCl_2 ⁴⁾ in 30 ml THF versetzt. Nach 1stdg. Rühren bei 0°C werden 3.80 g (5.1 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ ²⁷⁾ zugegeben, und das Gemisch wird weitere 12 h bei Raumtemp. gerührt. Der Ansatz wird filtriert und i. Vak. zur Trockne eingedampft. Das ölige Rohprodukt wird mit 60 ml *n*-Pentan versetzt und 2 h bei Raumtemp. kräftig gerührt. Abfiltrieren des Produkts und Trocknen i. Vak. liefert orangefarbenes 7 in nahezu quantitativer Ausb. — Zers.-P. 121°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1480 \text{ cm}^{-1}$ s, 1430 vs, 1095 s, 745 s, 695 vs, 520 s, 510 s. — ¹H-NMR (C_6D_6 , TMS): $\delta = 4.2$ (s, C_5H_4), 4.3 (s, C_5H_3), 7.0 (m, 15H, Ph), 7.7 (m, 15H, Ph). — ³¹P-NMR (C_6D_6): $\delta = -8.2$ [q, $J_{\text{P,P}} = 31.8 \text{ Hz}$ (*trans*), $J_{\text{P,P}} = 2.6 \text{ Hz}$ (*cis*), $J_{\text{P,Pt}} = 279.9 \text{ Hz}$, PF_6], 27.6 [q, $J_{\text{P,P}} = 31.7 \text{ Hz}$ (*trans*), $J_{\text{P,P}} = 2.7 \text{ Hz}$ (*cis*), $J_{\text{P,Pt}} = 3339.8 \text{ Hz}$, PPh_3]. $\text{C}_{56}\text{H}_{48}\text{Fe}_2\text{P}_4\text{Pt}$ (1151.7) Ber. C 58.4 H 4.2 Gef. C 56.1 H 5.1

Triferrocenyltriarsiran (8): Zu 0.2 g (5.3 mmol) LiAlH_4 in 60 ml Et_2O tropft man unter Rühren eine Lösung von 6.0 g (18.1 mmol) FcAsCl_2 in 200 ml Et_2O und erhitzt anschließend 3 h zum Rückfluß. Nach Abkühlen auf Raumtemp. gibt man vorsichtig 20 ml H_2O hinzu und trennt dann die wäßrige Phase ab. Dabei fällt ein Teil des Produkts bereits als orangefarbenes Pulver aus. Die Et_2O -Phase wird zur Trockne eingeeengt und der Rückstand mit dem zuvor ausgefallenen Produkt vereinigt. Nach Trocknen i. Vak. erhält man 3.1 g (66%) 8 vom Schmp. 220°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1105 \text{ cm}^{-1}$ vs, 1015 s, 995 s, 815 vs, 495 s, 475 s. — Raman: $\tilde{\nu} = 340 \text{ cm}^{-1}$ s, 302 vs, 252 m, 221 s, 215 s. — MS (FD, Pyridin, bezogen auf ⁷⁵As): $m/z = 780$ [M^+], 520 [Fc_2As_2^+], 445 [Fc_2As^+], 260 [FcAs^+], 121 [FcCp^+], 56 [Fe^+].

$\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{As}_3\text{Fe}_3$ (779.9) Ber. C 46.2 H 3.5
Gef. C 47.5 H 4.1

(η^2 -Diferrocenylarsen)bis(triphenylphosphan)platin(0) (9): Zu einer Suspension von 1.00 g (1.3 mmol) 8 in 80 ml THF gibt man 1.49 g (1.9 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$. Nach 12stdg. Rühren bei Raumtemp. ist eine hellrote Lösung entstanden, die anschließend filtriert und zur Trockne eingedampft wird. Das so erhaltene rote Öl läßt sich durch 2stdg. Rühren mit 40 ml *n*-Hexan in ein hellrotes Pulver überführen. Löslich in Toluol, Aceton. — Ausb. 1.10 g (68%). — Schmp. 102°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1470 \text{ cm}^{-1}$ s, 1435 vs, 1185 s, 1120 s, 815 s, 745 s, 720 s, 695 vs, 535 vs, 495 s. — ¹H-NMR (C_6D_6 , TMS): $\delta = 4.0$ (s, C_5H_5), 4.1 (m, C_5H_4), 6.9 (m, 15H, Ph), 7.2 (m, 15H, Ph). — ³¹P-NMR (C_6D_6): $\delta = 23.1$ ($J_{\text{P,Pt}} = 3402.4 \text{ Hz}$). — MS (FD, Toluol, bezogen auf ¹⁹⁵Pt): $m/z = 1240$ [M^+].

$\text{C}_{56}\text{H}_{48}\text{As}_2\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (1239.6) Ber. C 54.3 H 3.9
Gef. C 55.5 H 3.9

Tetraferrocenyltetraphosphetan (10): Eine Lösung von 4.0 g (13.8 mmol) 1 in 40 ml Et_2O wird zu 0.4 g (10.6 mmol) LiAlH_4 in 20 ml Et_2O so langsam zugetropft, daß das Lösungsmittel nur leicht siedet, und das Gemisch noch 1 h zum Rückfluß erhitzt. Nach vorsichtiger Zugabe von 2 ml H_2O wird weitere 2 h zum Rückfluß erhitzt und das ausgefallene Produkt abfiltriert. Nach Trocknen i. Hochvak. erhält man 1.3 g (11%) 10 als feines, gelbes Pulver vom Schmp. 210°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1405 \text{ cm}^{-1}$ s, 1155 s, 1105 s, 1020 vs, 1005 s, 810 vs, 495 s, 450 s, 440 s. — Raman: $\tilde{\nu} = 480 \text{ cm}^{-1}$, 433, 233, 203, 157. — MS (FI): $m/z = 864$ [M^+], 648 [Fc_3P_3^+], 432 [Fc_2P_2^+], 216 [FcP^+], 121 [CpFe^+].

$\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{Fe}_4\text{P}_4$ (864.0) Ber. C 55.6 H 4.2 P 14.3
Gef. C 58.0 H 4.9 P 12.3

Diferrocenyldiarsentrisulfid (12): 1.00 g (3.0 mmol) FcAsCl_2 und 0.96 g (6.0 mmol) DBU werden in 50 ml THF gelöst und bei -10°C tropfenweise mit einer Lösung von 0.84 g (3.0 mmol) 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylphosphan²⁸⁾ in 20 ml THF versetzt. Man läßt weitere

2 h bei -10°C rühren, gibt 2.31 g (9.0 mmol) Schwefel hinzu und läßt das Gemisch innerhalb ca. 12 h auf Raumtemp. kommen. Der Ansatz wird filtriert, zur Trockne eingeeengt und der dunkle Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Kieselgel 60, Korngröße 60–100 mesh, 40 cm). Mit Toluol wird zunächst ein gelbes Nebenprodukt von der Säule gewaschen. Das Produkt wird mit Aceton als orangefarbene Zone isoliert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man 0.78 g (49%) 12 als orangefarbenes, mikrokristallines Pulver vom Schmp. 178°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1725 \text{ cm}^{-1}$ s, 1255 s, 1015 s, 805 vs. — Raman: $\tilde{\nu} = 439 \text{ cm}^{-1}$, 329, 299. — ¹H-NMR (C_6D_6 , TMS): $\delta = 4.1$ (m). — ¹³C-NMR (C_6D_6 , TMS): $\delta = 69.9$, 71.3, 72.4, 80.5 (Fc). — MS (FI, bezogen auf ⁵⁶Fe): $m/z = 616$ [M^+], 514 [FcAsS_2^+], 420 [$\text{CpAsS}_2\text{Fc}^+$], 388 [$\text{CpAsS}_2\text{Fc}^+$], 246 [As_2S_2^+], 121 [FeCp^+].

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{As}_2\text{Fe}_2\text{S}_3$ (616.1) Ber. C 39.0 H 2.9 S 15.6
Gef. C 40.5 H 2.2 S 15.8

Diferrocenylthiatetrazadiarsocin (13): Zu 0.67 g (3.0 mmol) $\text{Me}_3\text{SiNSNSiMe}_3$ ²⁹⁾ in 30 ml Et_2O tropft man eine Lösung von 1.00 g (3.0 mmol) 3 in 40 ml Et_2O und läßt 14 h bei Raumtemp. rühren. Die orangefarbene Lösung wird filtriert und i. Vak. zur Trockne eingedampft. Der ölige Rückstand wird mit 20 ml *n*-Pentan versetzt, 30 min gerührt und 1 h auf -10°C abgekühlt. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert und i. Vak. getrocknet. — Ausb. 0.71 g (73%). — Zers.-P. 168°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1405 \text{ cm}^{-1}$ s, 1205 vs, 1185 vs, 1150 vs, 1105 s, 1060 s, 1015 s, 810 s, 495 s, 470 s. — ¹H-NMR (C_6D_6 , TMS): $\delta = 4.1$ (s, C_5H_5), 4.2, 4.5 (m, C_5H_4 , je 2H). — ¹³C-NMR (C_6D_6 , TMS): $\delta = 69.4$, 71.4, 71.6, 82.0 (Fc). — MS (EI, bezogen auf ⁵⁶Fe): m/z (%) = 640 (81) [M^+], 612 (13) [$\text{Fc}_2\text{As}_2\text{N}_2\text{S}_2^+$], 352 (36) [$\text{FcAsN}_2\text{S}_2^+$], 260 (100) [FcAsS_2^+], 56 (73) [Fe^+]. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{As}_2\text{Fe}_2\text{N}_4\text{S}_2$ (640.1) Ber. C 37.5 H 2.8

Gef. C 36.0 H 3.1

Tetracarbonyl(diferrocenylthiatetrazadiarsocin)chrom(0) (14), *Tetracarbonyl(diferrocenylthiatetrazadiarsocin)molybdän(0)* (15): Ein Gemisch von 1.6 mmol (Norbornadien)M(CO)₄³⁰⁾ (M = Cr: 0.34 g, M = Mo: 0.40 g) und 1.00 g (1.6 mmol) 13 in 80 ml Toluol wird ca. 1 h bei 70°C gerührt, bis eine klare, rote Lösung entstanden ist. Nach weiteren 12 h bei Raumtemp. wird filtriert und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Der rotbraune Rückstand wird mit 80 ml warmem *n*-Hexan gewaschen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Toluol/*n*-Hexan erhält man die Produkte in Form von schwarzen Nadeln. — Ausb. 0.79 g (61%) 14, 0.77 g (57%) 15.

14: Zers.-P. 218°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2010 \text{ cm}^{-1}$ vs, 1945 vs, 1915 vs, 1895 vs. — ¹H-NMR (C_6D_6 , TMS): $\delta = 4.0$ (m, 2H, C_5H_4), 4.1 (s, C_5H_5), 4.7 (m, 2H, C_5H_4). — ¹³C-NMR (C_6D_6 , TMS): $\delta = 70.2$, 71.0, 71.9, 83.4 (Fc); 217.7 (CO *cis*); 225.2 (CO *trans*). — MS (EI, bezogen auf ⁵²Cr): m/z (%) = 804 (18) [M^+], 692 (7) [$\text{M}^+ - 4 \text{ CO}$], 640 (28) [$\text{FcAs}(\text{NSN})_2\text{AsFc}^+$], 612 (9) [$\text{Fc}_2\text{As}_2\text{N}_2\text{S}_2^+$], 445 (100) [Fc_2As^+], 352 (18) [$\text{FcAsN}_2\text{S}_2^+$], 324 (34) [FcAsS_2^+], 260 (63) [FcAs^+].

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{As}_2\text{CrFe}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$ (804.1) Ber. C 35.8 H 2.3
Gef. C 36.4 H 2.6

15: Zers.-P. 225°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2020 \text{ cm}^{-1}$ vs, 1950 vs, 1925 vs, 1905 vs. — ¹H-NMR (C_6D_6 , TMS): $\delta = 4.1$ (m, 2H, C_5H_4), 4.3 (s, C_5H_5), 4.7 (m, 2H, C_5H_4). — ¹³C-NMR (C_6D_6 , TMS): $\delta = 70.0$, 71.0, 72.5, 82.4 (Fc); 202.3 (CO *cis*); 215.0 (CO *trans*). — MS (EI, bezogen auf ⁹⁶Mo): m/z (%) = 848 (4) [M^+], 736 (32) [$\text{M}^+ - 4 \text{ CO}$], 640 (23) [$\text{FcAs}(\text{NSN})_2\text{AsFc}^+$], 445 (12) [Fc_2As^+], 260 (53) [FcAs^+], 92 (100) [S_2N_2^+].

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{As}_2\text{Fe}_2\text{MoN}_4\text{O}_4\text{S}_2$ (848.0) Ber. C 34.0 H 2.1
Gef. C 36.4 H 2.6

$(\text{C}_5\text{H}_4)_4\text{Fe}_2\text{As}_2\text{Cl}_2$ (16): 10.0 g (32 mmol) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})_2 \times \text{TMEDA}$ ³¹⁾ werden in 100 ml DME gelöst und bei -50°C zu 20.0 g

(100 mmol) AsCl_3 in 200 ml DME getropft. Man läßt unter gutem Rühren innerhalb von 12 h auf Raumtemp. kommen und entfernt dann das Lösungsmittel i. Vak. vollständig. Der Rückstand wird in 100 ml Toluol aufgenommen und das ausgefallene LiCl abfiltriert. Nach Einengen auf ca. 30 ml wird die Lösung an Kieselgel chromatographiert. Mit Toluol als Elutionsmittel erhält man zunächst eine blaßgelbe Vorfraktion und dann eine orangefarbene Zone des Produkts. Das Eluat wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand i. Hochvak. gründlich getrocknet. Nach mehrmaligem Waschen mit warmem Et_2O erhält man 9.0 g (53%) **16** als hellorangefarbenes Pulver. Die Substanz ist nahezu unlöslich in *n*-Pentan und Et_2O , gut löslich in Toluol und THF. — Zers.-P. 181 °C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1145 \text{ cm}^{-1} \text{ s}, 1035 \text{ s}, 815 \text{ s}, 490 \text{ s}, 315 \text{ s}$. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS): $\delta = 4.1$ (m). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CDCl}_3$, TMS): $\delta = 72.2, 73.6, 86.0$. — MS (EI): m/z (%) = 588 (21) [M^+], 553 (40) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 518 (2) [$\text{M}^+ - 2 \text{Cl}$], 478 (10) [$\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{As}$], 443 (13) [$\text{M}^+ - 2 \text{Cl} - \text{As}$], 397 (100) [$(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{FeAs}_2\text{C}_5\text{H}_3^+$], 294 (22) [$(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{FeAsCl}^+$].

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{As}_2\text{Cl}_2\text{Fe}_2$ (588.8) Ber. C 40.8 H 2.7
Gef. C 40.9 H 3.3

(C_5H_4)₂FeAs₂N₆S₄ (**17**): Eine Lösung von 2.2 g (4.6 mmol) **4** und 1.9 g (9.3 mmol) $\text{Me}_3\text{SiNSNSiMe}_3$ in 250 ml CHCl_3 wird 3 d bei Raumtemp. stehengelassen, wobei ein voluminöser, roter Niederschlag ausfällt. Dieser wird abfiltriert und mit 100 ml CHCl_3 gewaschen. Durch Eindampfen der vereinigten Filtrate i. Vak. erhält man 1.8 g (71%) **17** als rotes Pulver vom Zers.-P. 148 °C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1405 \text{ cm}^{-1} \text{ vs}, 1385 \text{ s}, 1150 \text{ s}, 1125 \text{ s}, 1020 \text{ s}, 825 \text{ s}, 505 \text{ s}, 495 \text{ s}$. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS): $\delta = 3.9$ (m). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , TMS): $\delta = 72.3, 73.0, 86.2$ (Fc). — MS (FD, bezogen auf ^{75}As): $m/z = 546$ [M^+]. — MS (FI, bezogen auf ^{75}As): $m/z = 426$ [$(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{FeAs}_2\text{N}_2\text{S}_2^+$], 408 [$(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{FeAs}_2\text{N}_3\text{S}^+$], 364 [$(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{FeAs}_2\text{N}_2^+$], 147 [$\text{CpFeC}_2\text{H}_2^+$], 78 [S_2N^+], 48 [SN^+].

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{As}_2\text{FeN}_6\text{S}_4$ (546.2) Ber. C 22.0 H 1.5
Gef. C 23.3 H 1.8

Röntgenstrukturanalysen³²⁾ von **13** und **17**: Zur Datensammlung wurde ein Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 71.069 \text{ pm}$) benutzt. Alle Nichtwasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert. Eine semiempirische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt.

13: Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 1514.7(3)$, $b = 1403.5(1)$, $c = 1112.9(1) \text{ pm}$, $\beta = 110.47(1)^\circ$, $V = 2.2165 \text{ nm}^3$, $\mu(\text{Mo-}K_\alpha) = 4.46 \text{ mm}^{-1}$, $\rho = 1.918 \text{ Mgm}^{-3}$, Kristallgröße $0.2 \times 0.2 \times 0.4 \text{ mm}$, 3707 Reflexe gemessen, davon 3333 mit $F > 3\sigma(F)$ für alle Berechnungen verwendet, $R = 0.064$, $R_w = 0.064$ [$w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0004 \cdot F^2$], maximale und minimale Restelektronendichte 0.9 bzw. $-0.6 \cdot 10^{-6} e \cdot \text{pm}^{-3}$.

17: Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, $a = 1090.1(6)$, $b = 903.5(4)$, $c = 1635.3(8) \text{ pm}$, $\beta = 94.82(3)^\circ$, $V = 1.6048 \text{ nm}^3$, $\mu(\text{Mo-}K_\alpha) = 5.53 \text{ mm}^{-1}$, $\rho = 2.26 \text{ Mgm}^{-3}$, Kristallgröße $0.2 \times 0.2 \times 0.1 \text{ mm}$, 2522 Reflexe gemessen, davon 2089 mit $F > 3\sigma(F)$ für alle Berechnungen verwendet, $R = 0.080$, $R_w = 0.075$ [$w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0004 \cdot F^2$], maximale und minimale Restelektronendichte 1.4 bzw. $-1.1 \cdot 10^{-6} e \cdot \text{pm}^{-3}$.

In den Tab. 1–6 sind die Atomkoordinaten, Bindungslängen und -winkel von **13** und **17** angegeben.

CAS-Registry-Nummern

1: 1291-31-2 / 2: 83528-85-2 / 3: 1271-12-1 / 4: 119503-27-4 / 5: 119503-28-5 / 6: 119503-29-6 / 7: 119503-30-9 / 8: 119503-31-0 / 9: 119503-32-1 / 10: 119503-33-2 / 12a: 119503-34-3 / 13: 119503-35-4 / 14: 119528-81-3 / 15: 119528-82-4 / 16: 119503-36-5 / 17: 119503-37-6 / 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂PH₂: 83115-12-2 / Cp₂Fe: 102-54-5 / AsCl₃: 7784-34-1 / (FcAsO)₂: 1272-93-1 / FcHgCl: 1273-75-2 / Fe(C₅H₄HgCl)₂: 12145-90-3 / Mo(CO)₆: 13939-06-5 / W(CO)₆: 14040-11-0 / (Ph₃P)₂Pt(C₅H₄): 12120-15-9 / Me₃SiNSNSiMe₃: 18156-25-7 / (Norbornadien)Cr(CO)₄: 12146-36-0 / (Norbornadien)Mo(CO)₄: 12146-37-1 / Fe(C₅H₄)₂ · TMEDA: 11106-52-8

- ¹⁾ H. R. Allcock, J. L. Desorcie, G. H. Riding, *Polyhedron* **6** (1987) 119.
- ²⁾ H. R. Allcock, K. D. Lavin, G. H. Riding, *Macromolecules* **18** (1985) 1340.
- ³⁾ F. Edelmann, C. Spang, H. W. Roesky, P. G. Jones, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 517.
- ⁴⁾ G. P. Sollott, W. R. Peterson, *J. Organomet. Chem.* **19** (1969) 143.
- ⁵⁾ G. P. Sollott, W. R. Peterson, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 389.
- ⁶⁾ S. J. Goldberg, L. H. Keith, T. S. Prokopov, *J. Org. Chem.* **28** (1963) 850.
- ⁷⁾ P. S. Elmes, M. L. Scudder, B. O. West, *J. Organomet. Chem.* **122** (1976) 281.
- ⁸⁾ C. Couret, J. Escudie, Y. Madule, H. Ranaivonjatovo, J. G. Wolf, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 2769.
- ⁹⁾ J. Navech, J. P. Majoral, R. Kraemer, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 5885.
- ¹⁰⁾ A. W. Cordes, P. D. Gwinup, M. C. Malmstrom, *Inorg. Chem.* **11** (1972) 836.
- ¹¹⁾ O. J. Scherer, R. Wies, *Z. Naturforsch., Teil B*, **25** (1970) 1486.
- ¹²⁾ M. Herberhold, W. Ehrenreich, *Angew. Chem.* **94** (1982) 637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 633; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1346.
- ¹³⁾ O. J. Scherer, R. Wies, *Angew. Chem.* **83** (1971) 882; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10** (1971) 812.
- ¹⁴⁾ A. Gieren, H. Betz, T. Hübner, V. Lamm, M. Herberhold, K. Guldner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **513** (1984) 160.
- ¹⁵⁾ N. W. Alcock, E. M. Holt, J. Kuyper, J. J. Mayerle, G. B. Street, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 2235.
- ¹⁶⁾ B. D. Sharma, I. Donohue, *Acta Cryst.* **16** (1963) 891.
- ¹⁷⁾ F. Edelmann, C. Spang, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, N. Keweloh, H. W. Roesky, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 1107.
- ¹⁸⁾ A. Gieren, T. Hübner, M. Herberhold, K. Guldner, G. Süss-Fink, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **544** (1987) 137.
- ¹⁹⁾ U. T. Mueller-Westerhoff, *Angew. Chem.* **98** (1986) 700; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 702.
- ²⁰⁾ A. Clearfield, C. J. Simmons, *Inorg. Chim. Acta* **75** (1983) 139.
- ²¹⁾ E. M. Holt, S. L. Holt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1990.
- ²²⁾ E. M. Holt, S. L. Holt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1704.
- ²³⁾ T. Chivers, A. W. Cordes, R. T. Oakley, P. N. Swepston, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 2376.
- ²⁴⁾ T. Chivers, R. T. Oakley, A. W. Cordes, W. T. Pennington, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1214.
- ²⁵⁾ E. M. Holt, S. L. Holt, K. J. Watson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 514.
- ²⁶⁾ R. W. Fish, M. Rosenblum, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 1253.
- ²⁷⁾ U. Nagel, *Chem. Ber.* **115** (1982) 1998.
- ²⁸⁾ M. Yoshifuji, I. Sijima, N. Imamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4587.
- ²⁹⁾ I. Ruppert, V. Bastian, R. Appel, *Chem. Ber.* **108** (1975) 2329.
- ³⁰⁾ H. Werner, R. Prinz, *Chem. Ber.* **100** (1967) 265.
- ³¹⁾ J. J. Bishop, A. Davison, M. L. Katcher, D. W. Lichtenberg, R. E. Merill, J. C. Smart, *J. Organomet. Chem.* **27** (1971) 241.
- ³²⁾ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53648, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

[28/89]