

# Versuche zur Synthese von Heterocyclen mit Phosphor – Arsen- und Arsen – Arsen-Bindung: Reaktionen von Arsan-substituierten Cyan(triphenylphosphoranylidene)methanen mit Dichloraminophosphanen und -arsanen

Hansjörg Grützmacher\* und Hans Pritzkow

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
In Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 16. Februar 1989

**Key Words:** Phosphorus – arsenic bonds / Arsenic – arsenic bonds

Die Reaktion des Arsan-substituierten Cyan(triphenylphosphoranylidene)methans **2** mit Dichlor(diisopropylamino)phosphan (**3**) in Gegenwart von Natrium-tetraphenylborat führt zu dem fünf-gliedrigen Heterocyclus **5** mit einer Phosphor – Arsen-Bindung. **5** isomerisiert in Lösung innerhalb von 3 Tagen zu dem 1,2-Aza-phosphetenderivat **7**. Die Reaktion von **2** mit dem Dichloramino-arsan **4** führt zu dem 1,2-Azaarsetenderivat **8**. Ein Heterocyclus **6** mit Arsen – Arsen-Bindung wird als Zwischenprodukt postuliert. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **8** weist auf einen schwachen intramolekularen Arsen – Kohlenstoff-Kontakt (2.72 Å) hin, der für die erhöhte Reaktivität von **7** und **8** zu den Iodarsanen **9** und **10** in der Metathesereaktion mit Methylidid verantwortlich ist. Für die Bildung von **7** und **8** wird ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen.

**Synthesis of Heterocycles with Phosphorus – Arsenic and Arsenic – Arsenic Bonds: Reactions of Arseno-Substituted Cyano-(triphenylphosphoranylidene)methanes with Dichloroaminophosphanes and -arsanes**

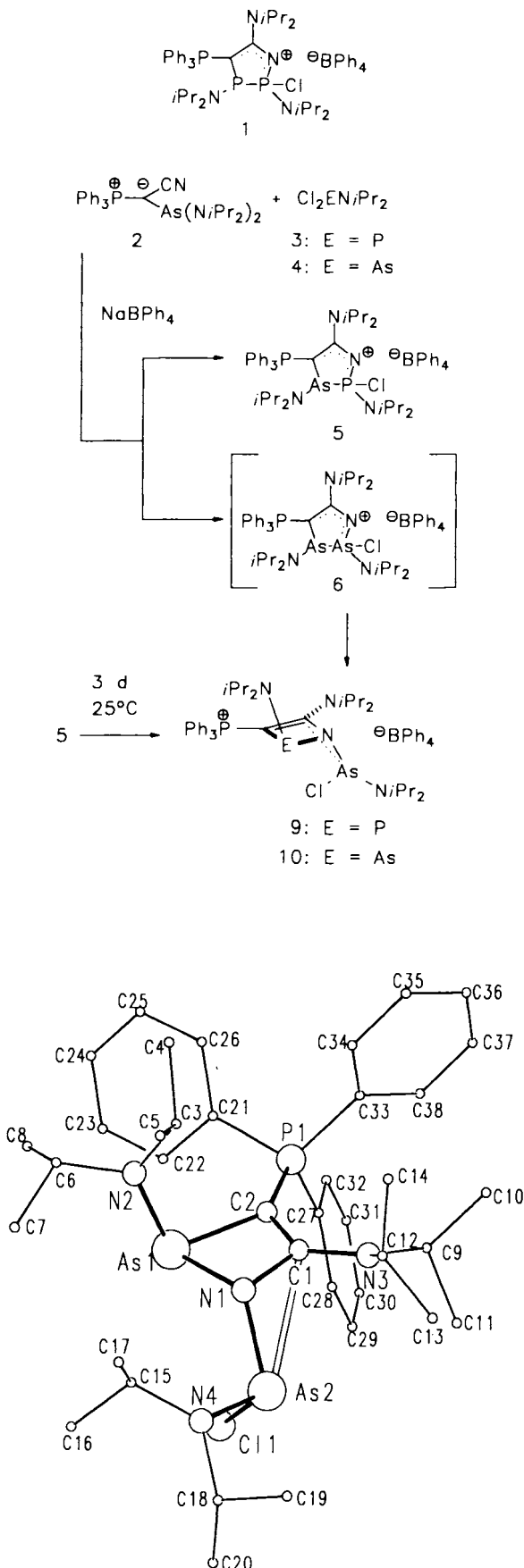
The reaction of the arseno-substituted cyano(triphenylphosphoranylidene)methane **2** with the dichloro(diisopropylamino)phosphane (**3**) in the presence of sodium tetraphenylborate yields the five-membered heterocycle **5** containing a phosphorus – arsenic bond. **5** isomerizes in solution within 3 days to give the 1,2-azaphosphetene derivative **7**. An 1,2-azaarsetene **8** is obtained in the reaction of **2** with the dichloroaminoarsane **4**. The five-membered heterocycle **6** is postulated as an intermediate. The X-ray analysis of **8** reveals a weak intramolecular contact (2.72 Å) between a ring carbon atom and the exocyclic arsenic atom. This is responsible for an anchimeric acceleration of the metathetical reaction of **7** and **8** with methyl iodide leading to the iodoarsanes **9** and **10**. The mechanism of the formation of **7** and **8** is discussed.

Mono- und polycyclische, homo- und heteronucleare Phosphor- und Arsenverbindungen sind in großer Vielfalt dargestellt und strukturell charakterisiert worden<sup>1</sup>. Dagegen sind elementorganische Ringe mit Phosphor – Arsen- oder Arsen – Arsen-Bindung kaum untersucht. Besonders einfach gelingt die Synthese einer Element – Element-Bindung durch die lange bekannte Lewis-Säure-Base-Reaktion von Halogenoorganylphosphanen mit Trialkylphosphanen, -arsanen und -stibanen<sup>2</sup>. Diese Umsetzungen führen in Abhängigkeit der organischen Substituenten zu salzartigen Verbindungen  $R_3E - ER'_2 X^\ominus$  oder lediglich zu einfachen Anlagerungsverbindungen  $R_3E \cdot ER'_2 X_2$  und  $R_3E \cdot EX_3$  ( $E = P, As, Sb$ ). Wir haben in den Reaktionen von Phosphan-substituierten Cyan(triphenylphosphoranylidene)methanen mit Dichlororganylphosphanen eine ergiebige und übersichtliche Möglichkeit zur Synthese von Heterocyclen wie **1** mit Phosphor – Phosphor-Bindung gefunden<sup>3</sup>. Arsan-substituierte Phosphoranylidene-methane sind von Schmidbauer et al. untersucht worden<sup>4,5</sup>. Von Methylidid werden sie am ylidischen Kohlenstoff alkyliert, und Chlordiphenylarsan reagiert unter Umylidierung zu Bisarsan-substituierten Phosphoranylidene-methanen<sup>5</sup>. Wir berichten hier über Versuche zur Darstellung von Heterocyclen mit Phosphor- und Arsenbindungen.

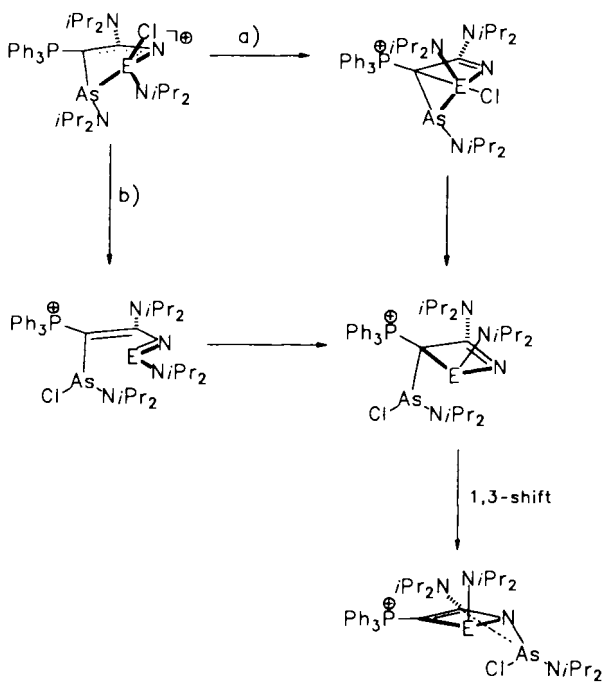
Die Reaktion des dialkylaminosubstituierten Arsancyan-(triphenylphosphoranylidene)methans **2** mit Dichlor(diisopropylamino)phosphan (**3**) und Natrium-tetraphenylborat in Tetrahydrofuran (THF) führt im ersten Schritt zu dem Heterocyclus **5** mit Phosphor – Arsen-Bindung. Dieser kann analysenrein als farbloser, kristalliner Festkörper isoliert werden. **5** ist unter Feuchtigkeitsausschluss bei Raumtemperatur wochenlang lagerbar. In Lösung isomerisiert **5** jedoch im Verlauf von drei Tagen quantitativ zu **7**. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum kann keine Zwischenstufe nachgewiesen werden.

Die unter gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführte Reaktion von **2** mit Dichlor(diisopropylamino)arsan (**4**) führt sofort zu dem umgelagerten Produkt **8**. Der Struktur-beweis von **8** wird durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erbracht (Abb. 1).

Bei der Umsetzung von **2** mit **4** kann keine Zwischenstufe beobachtet werden. In Analogie zu der eben beschriebenen Reaktion ist jedoch ein instabiler Cyclus **6** mit Arsen – Arsen-Bindung wahrscheinlich. Für diese Umlagerung schlagen wir folgenden Mechanismus vor: Die Wechselwirkung des carbanoiden Kohlenstoffes mit dem Arsoniumzentrum führt unter Verdrängung des Chlorsubstituenten zu einer Ringkontraktion. Aus der bekannten Molekülstruktur des



mit 5 und 6 verwandten Ringsystem 1 mit Phosphor-Phosphor-Bindung<sup>3</sup> läßt sich eine solche Wechselwirkung an der ungewöhnlich starken Faltung des Fünfringes und den Bindungsabständen ablesen. Als reaktive Zwischenstufe kann a) eine fünffach koordinierte Phosphorspezies, die eine reduktive Eliminierung erleidet oder b) ein 1,2-Azaphosphabutadien<sup>6</sup>, das unter intramolekularer [2 + 2]-Cycloaddition reagiert, auf dem Weg zu 7 oder 8 formuliert werden. Die Wanderung der Chlor(diisopropylamino)arsan-Gruppe von dem Kohlenstoff auf den elektronegativeren Stickstoff in dem Heteroallylssystem -C=C-N- kann mit der Umlagerung von R<sub>2</sub>E-Gruppen in Cyclopentadienylpnictogenen<sup>7</sup> (walk rearrangement<sup>8</sup>) verglichen werden. Bedenkt man, daß die Ringe 1, 5 und 6 bereits durch eine zweifache Umlagerung einer Diisopropylamino-Gruppe entstanden sind<sup>3</sup>, so ist der eindeutige Verlauf der Umlagerungskaskaden, an deren Ende 7 und 8 stehen, bemerkenswert.



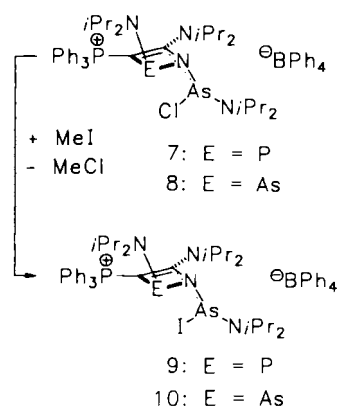
**Molekülstruktur von 8**

Der Vierring in 8 ist planar (max. Abweichungen von der „besten“ Ebene: 0.02 Å), und auch die Atome an C1 und C2 liegen nahezu in dieser Ebene (Abstand für P1: 0.08 Å, für N3: 0.001 Å). Im Gegensatz zu den planar koordinierten Kohlenstoffatomen ist der Stickstoff N1 pyramidal und As2 weicht stark von der Ringebene ab (1.4 Å). Außerdem ist As2 zu C1 hin verschoben, belegt durch die Winkel As1-N1-As2 und C1-N1-As2. Dies läßt den Schluß zu, daß zwischen As2 und C1 eine schwache Wechselwirkung besteht. Eine andere Ursache für die ungewöhnliche Lage des Arsens ist nicht zu erkennen. Sterische Wechselwirkungen mit den anderen Liganden am Ring würden eher eine Aufweitung der exocyclischen Winkel am Stickstoff N1 und damit eine planare Umgebung an N1 zur Folge haben. Der Abstand As2-C1 entspricht in etwa den langen Abständen in Cp\*AsBF<sub>4</sub><sup>9</sup> (2.55-2.74 Å, Cp\* = Pentamethyl-

cyclopentadien) und ist erheblich kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien (ca. 3.5 Å)<sup>10</sup>. Die Abweichung von der planaren Koordination (Winkelsumme an N1 326°) führt auch zu einer Verlängerung der Abstände N1–As1 und N1–C1. Ein vergleichbarer Effekt tritt im 1,3,5,7,2,6-Tetraazadiarsocin-4,8-(3*H*,7*H*)-dion<sup>11</sup> auf. Zwei der Stickstoffatome stehen in transannularer Wechselwirkung mit den Arsenatomen, wobei im Vergleich zu den beiden restlichen Stickstoffatomen die Winkelsumme geringer (343.3° gegen 358.2°) und die Abstände N–As und N–C länger werden (1.91 Å gegen 1.85 Å bzw. 1.42 Å gegen 1.37 Å). Eine weitere Folge des As2–C1-Kontaktes ist eine deutliche Verlängerung der Arsen–Chlor-Bindung um etwa 0.15 Å im Vergleich zu denen, die in dreifach koordinierten Arsenverbindungen gefunden werden<sup>12</sup>. Gleiche As–Cl-Bindungslängen wie in **8** werden an trigonal-bipyramidal konfigurierten Arsenzentren beobachtet, in denen das Chloratom eine axiale Position einnimmt<sup>13</sup>.

### Reaktion von Chlororganylarsanen mit Methylidiod

Die erörterten Besonderheiten der Molekülstrukturen von **7** und **8** machen sich auch in deren Reaktivität bemerkbar. Bei der Umsetzung mit Methylidiod werden innerhalb von 3 Tagen bei Raumtemperatur in einer Metathese-reaktion die Iodarsane **9** und **10** und Methylchlorid gebildet. Demgegenüber ist die Reaktion von Chlordiphenylarsan oder Chlorbis(diisopropylamino)arsan mit Methylidiod zu den entsprechenden Iodarsanen bedeutend langsamer. Die Reaktionen wurden <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch verfolgt (CDCl<sub>3</sub>; MeI: δ = 2.15; MeCl: δ = 2.98).



Lediglich **9** wurde analysenrein in Form feiner orangefarbener Kristallnadeln dargestellt. Wir erklären diese erhöhte Reaktionsbereitschaft mit der verlängerten und geschwächten As–Cl-Bindung. Man kann daher von einer anchimeren Beschleunigung durch den zusätzlichen As–C-Kontakt sprechen.

### Spektren

Wie im Fall der in voranstehender Arbeit beschriebenen Heterocyclen **1** sind die Rotationen der Diisopropylaminogruppen gehindert, so daß für die Methyl- und Methinprotonen und -kohlenstoffatome in den <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-

NMR-Spektren komplexe Signale gefunden werden. Dennoch ist an Hand der Absorption des ylidischen Kohlenstoffes eine unzweifelhafte Zuordnung der Konstitution von **5**, **7**, **8** und **9** möglich. Wie für **1**<sup>3</sup> wird dieses Signal auch für **5** bei δ ≈ 40, für **7**, **8** und **9** dagegen bei δ ≈ 60 beobachtet. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **5** wird charakteristisch für Chlor(dialkylamino)phosphonium-Verbindungen ein Dublett bei δ = 93.9 gefunden<sup>3</sup>, das sich im Verlauf der Umlagerung erwartungsgemäß um ca. 30 ppm zu höherem Feld verlagert. Die <sup>31</sup>P-NMR-Daten und ausgewählte <sup>13</sup>C-NMR-Daten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und Herrn Prof. W. Sundermeyer. H. G. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium.

### Experimenteller Teil

<sup>31</sup>P-NMR-, <sup>11</sup>B-NMR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Jeol FX 90 Q (36.19, 28.69 und 89.55 MHz), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (ext.), Et<sub>2</sub>O–BF<sub>3</sub> (ext.) und TMS (int.) als Standard. – <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Bruker AC 200 (50.323 MHz), TMS (int.) als Standard. – Massenspektren: Finnigan MAT 8230. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium der Universität Heidelberg.

Allgemeine Arbeitsbedingungen: Alle Umsetzungen wurden in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln in ausgeheizten Apparaturen durchgeführt.

Cyan[bis(diisopropylamino)arsano](triphenylphosphoranylidene)methan (**2**): Darstellung entsprechend **3** in Lit.<sup>3</sup>; 10.0 mmolarer Ansatz; Ausb. 5.35 g (93%). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.03 (d, J = 6.8 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.10 (d, J = 6.8 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>), 3.7 (sept, J = 6.8 Hz, 4H, CH), 7.41–7.85 (m, 15H, arom. CH). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2130 cm<sup>-1</sup> (CN).

C<sub>32</sub>H<sub>43</sub>AsN<sub>3</sub>P (575.6) Ber. C 66.77 H 7.53 N 7.30  
Gef. C 66.71 H 7.45 N 7.41

[2-Chlor-2,3,5-tris(diisopropylamino)-4-(triphenylphosphoranylidene)-3*H*-1,2,3-azaphosphaarsolium]-tetraphenylborat (**5**): 2.89 g (5 mmol) **2** und 1.71 g (5 mmol) NaBPh<sub>4</sub> werden in 20 ml THF gelöst und anschließend 1.01 g (5 mmol) **3** zugetropft. Danach wird sofort das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Ether gewaschen. Dabei entsteht ein weißes Pulver, das in ca. 10 ml Acetonitril aufgenommen wird. Nach einigen Minuten beginnt sich **5** in farblosen Kristallen abzuschneiden; Ausb. 3.82 g (72%), Schmp. 178°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.02–1.64 (m, 36H, CH<sub>3</sub>), 3.41–4.19 (m, 6H, CH), 6.87–8.00 (m, 35H, arom. CH). – <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = –6.37 (s, BPh<sub>4</sub>).

C<sub>62</sub>H<sub>77</sub>AsBClN<sub>4</sub>P<sub>2</sub> (1060.5) Ber. C 70.22 H 7.32 N 5.28  
Gef. C 69.94 H 7.42 N 5.30

[{1-[Chlor(diisopropylamino)arsano]-2,4-bis(diisopropylamino)-1,2-azaphospheten-1-yl}triphenylphosphonium]-tetraphenylborat (**7**): 3.0 g (2.8 mmol) **5** werden in 10 ml THF gelöst und 3 Tage bei Raumtemp. gerührt. Danach wird das Lösungsmittel i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus ca. 20 ml Acetonitril bei 0°C umkristallisiert; Ausb. 2.73 g (91%), Schmp. 192°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.74 (d, J = 6.6 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.03–1.49 (m, 30H, CH<sub>3</sub>), 3.29–3.87 (m, 6H, CH), 6.74–9.25 (m, 35H, arom. CH). – <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = –6.37 (s, BPh<sub>4</sub>).

C<sub>62</sub>H<sub>77</sub>AsBClN<sub>4</sub>P<sub>2</sub> (1060.5) Ber. C 70.22 H 7.32 N 5.28  
Gef. C 70.20 H 7.41 N 5.35

[{1-[Chlor(diisopropylamino)arsano]-2,4-bis(diisopropylamino)-1,2-azaarseten-1-yl}triphenylphosphonium]-tetraphenylborat

(8): Darstellung wie bei 5 beschrieben. 8 kristallisiert mit einem Äquivalent Acetonitril; Ausb. 4.8 g (84%), Schmp. 118°C. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.61 (d, J = 7.2 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.84–1.43 (m, 30H, CH<sub>3</sub>), 1.95 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CN), 3.28–4.12 (m, 6H, CH), 6.81–7.72 (m, 35H, arom. CH). — <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = –6.45 (s, BPh<sub>4</sub>).

C<sub>64</sub>H<sub>80</sub>As<sub>2</sub>BClN<sub>3</sub>P (1145.5) Ber. C 67.11 H 7.04 N 6.11  
Gef. C 66.86 H 7.04 N 6.46

[2,4-Bis(diisopropylamino)-1-[(diisopropylamino)iodarsano]-1,2-azaphospheten-1-yl]triphenylphosphonium-tetraphenylborat (9): 1.1 g (1.0 mmol) 7 werden in 10 ml THF gelöst und mit 0.21 g (5.0 mmol) MeI versetzt. Nach einiger Zeit färbt sich die Lösung orange, und es wird bis zur Vervollständigung der Reaktion (NMR-Kontrolle) bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wird abgesaugt und der Rückstand aus 20 ml Dimethoxyethan/Ether (1:1) bei –30°C umkristallisiert; 0.9 g (78%) leuchtend orange-gelbe Kristalle, Schmp. 187°C. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.7 (s, br., 6H, CH<sub>3</sub>), 1.17–1.39 (m, 30H, CH<sub>3</sub>), 3.13–4.31 (m, 6H, CH), 6.75–7.63 (m, 35H, arom. CH). — <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = –6.45 (s, BPh<sub>4</sub>).

C<sub>62</sub>H<sub>77</sub>AsBIN<sub>4</sub>P<sub>2</sub> (1152.9) Ber. C 64.59 H 6.73 N 4.86  
Gef. C 64.31 H 7.01 N 4.96

Tab. 1. <sup>31</sup>P-NMR- und ausgewählte <sup>13</sup>C-NMR-Daten von 2, 5, 7, 8 und 9 (2 in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 5–9 in CDCl<sub>3</sub>, δ-Werte, J in Hz)

	δ <sup>31</sup> P P <sub>A</sub>	P <sub>X</sub>	<sup>13</sup> C C <sub>ylid</sub>	CN
2	20.8		12.6 (d, J <sub>PC</sub> = 109.9)	
5	12.6 (d, J <sub>PP</sub> = 95.3)	93.9 (d, J <sub>PP</sub> = 95.3)	41.6 (dd, J <sub>PC</sub> = 100.1, J <sub>PC</sub> = 38.7)	175.4 (dd, J <sub>PC</sub> = 29.3, J <sub>PC</sub> = 4.2)
7	13.6 (d, J <sub>PP</sub> = 80.6)	67.2 (d, J <sub>PP</sub> = 80.6)	61.3 (dd, J <sub>PC</sub> = 95.1, J <sub>PC</sub> = 14.6)	173.2 (d, J <sub>PC</sub> = 26.3)
8	2.8		58.7 (d, J <sub>PC</sub> = 101.7)	174.3
9	12.8 (d, J <sub>PP</sub> = 80.6)	58.9 (d, J <sub>PP</sub> = 80.6)	53.9 (dd, J <sub>PC</sub> = 95.6, J <sub>PC</sub> = 14.6)	172.7 (d, J <sub>PC</sub> = 24.6)

### Röntgenstrukturanalyse von 8

Kristallisation in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c mit den Zellparametern a = 17.199(5), b = 18.737(5), c = 19.681(4) Å, β = 98.81(2)°, V = 6268 Å<sup>3</sup>, Z = 4, d<sub>ber</sub> = 1.21 g cm<sup>-3</sup>. Kristallgröße (0.71 × 0.54 × 0.16 mm). Mit einem Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer (Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung, Graphitmonochromator, ω-Scan) wurden im Bereich bis Θ = 24°, h,k,l-Bereich (±19, 20, 20), 8517 Reflexe gemessen, von denen 4236 mit I > 2σ(I) zur Strukturbestimmung verwendet wurden. Eine numerische Absorptionskorrektur [μ(Mo-K<sub>α</sub>) = 11.7 cm<sup>-1</sup>] wurde durchgeführt. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst. Die Phenyl-Ringe und Methyl-Gruppen wurden als starre Gruppen mit Wasserstoff-Atomen (C–H 0.95, C–C 1.395 Å) in die Verfeinerung einbezogen. Die Nichtwasserstoff-Atome wurden anisotrop, die Wasserstoff-Atome der Methyl-, Triphenyl- und Tetraphenylborat-Gruppen jeweils mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert. Die Verfeinerung (Blockmatrix, 614 Variable) konvergierte bei R = 0.069 und R<sub>w</sub> = 0.038 (w = 1/σ<sub>F</sub><sup>2</sup>). Die Struktur enthält ein Molekül Acetonitril. Alle Berechnungen wurden mit den Programmsystemen SHELX 76 und SHELXS 86 durchgeführt<sup>14</sup>.

Tab. 2. Atomparameter und U-Werte [Å<sup>2</sup>] für 8

Atom	X	Y	Z	U
As1	0.62324(6)	0.59259(6)	0.32079(4)	0.055
As2	0.74329(6)	0.47040(6)	0.41380(5)	0.069
C11	0.62790(18)	0.41780(17)	0.36302(14)	0.131
N1	0.7266(4)	0.5571(4)	0.3676(3)	0.053
C1	0.7546(5)	0.5546(5)	0.3029(4)	0.048
C2	0.6947(4)	0.5776(4)	0.2527(4)	0.039
N2	0.6342(5)	0.6870(4)	0.3378(4)	0.068
C3	0.7070(7)	0.7283(6)	0.3383(5)	0.081
C4	0.6966(7)	0.7907(5)	0.2881(5)	0.099
C5	0.7457(8)	0.7523(7)	0.4110(5)	0.132
C6	0.5679(7)	0.7259(6)	0.3588(5)	0.098
C7	0.5458(9)	0.6995(8)	0.4242(7)	0.205
C8	0.4952(6)	0.7259(8)	0.3051(6)	0.164
N3	0.8301(4)	0.5331(4)	0.3012(3)	0.050
C9	0.8485(5)	0.4972(5)	0.2383(4)	0.056
C10	0.9197(5)	0.5269(6)	0.2098(5)	0.080
C11	0.8551(6)	0.4170(5)	0.2484(5)	0.086
C12	0.8925(6)	0.5568(6)	0.3584(5)	0.083
C13	0.9449(7)	0.4978(7)	0.3893(6)	0.147
C14	0.9270(7)	0.6284(6)	0.3486(7)	0.132
N4	0.7283(4)	0.4966(5)	0.4995(3)	0.079
C15	0.6843(6)	0.5603(7)	0.5170(6)	0.106
C16	0.6046(7)	0.5342(8)	0.5305(6)	0.152
C17	0.7275(7)	0.6100(6)	0.5703(5)	0.132
C18	0.7554(8)	0.4389(7)	0.5532(5)	0.123
C19	0.8455(6)	0.4355(6)	0.5655(4)	0.115
C20	0.7069(8)	0.3676(7)	0.5404(6)	0.151
P1	0.67539(13)	0.58603(13)	0.16559(11)	0.045
C21	0.5898(5)	0.6424(3)	0.1458(2)	0.044
C22	0.5179(5)	0.6134(3)	0.1564(2)	0.060
C23	0.4494(5)	0.6540(3)	0.1424(2)	0.065
C24	0.4527(5)	0.7236(3)	0.1177(2)	0.085
C25	0.5246(5)	0.7526(3)	0.1071(2)	0.090
C26	0.5931(5)	0.7120(3)	0.1212(2)	0.065
C27	0.6458(3)	0.5041(4)	0.1233(2)	0.044
C28	0.6544(3)	0.4398(4)	0.1594(2)	0.050
C29	0.6306(3)	0.3760(4)	0.1261(2)	0.064
C30	0.5981(3)	0.3764(4)	0.0566(2)	0.073
C31	0.5895(3)	0.4407(4)	0.0205(2)	0.062
C32	0.6134(3)	0.5045(4)	0.0539(2)	0.058
C33	0.7550(4)	0.6204(3)	0.1273(2)	0.045
C34	0.7900(4)	0.6846(3)	0.1513(2)	0.061
C35	0.8528(4)	0.7121(3)	0.1222(2)	0.081
C36	0.8805(4)	0.6754(3)	0.0691(2)	0.088
C37	0.8454(4)	0.6112(3)	0.0450(2)	0.085
C38	0.7827(4)	0.5837(3)	0.0741(2)	0.065

Tab. 3. Abstände [Å] und Winkel [°] in 8

As1-N1	1.988(6)	As1-C2	1.973(8)	As1-N2	1.805(8)
As2-N1	1.862(6)	As2-C1	2.723(9)	As2-C11	2.302(3)
As2-N4	1.813(7)	N1-C1	1.428(12)	C1-C2	1.382(11)
C1-N3	1.365(12)	C2-P1	1.702(7)	P1-C21	1.805(7)
P1-C27	1.783(8)	P1-C33	1.782(7)		
C2-As1-N1	70.2(2)	N2-As1-N1	100.5(3)	N2-As1-C2	102.0(3)
C11-As2-N1	95.9(2)	N4-As2-N1	100.6(3)	N4-As2-C11	106.5(2)
As2-N1-As1	125.3(3)	C1-N1-As1	89.8(4)	C1-N1-As2	111.1(5)
C2-C1-N1	108.2(7)	N3-C1-N1	118.9(6)	N3-C1-C2	132.9(8)
C1-C2-As1	91.8(5)	P1-C2-As1	128.7(4)	P1-C2-C1	139.3(6)
C21-P1-C2	107.4(3)	C27-P1-C2	112.8(3)	C33-P1-C2	114.6(3)

### CAS-Registry-Nummern

2: 120312-28-9 / 3: 921-26-6 / 4: 70908-30-4 / 5: 120312-30-3 / 6: 120312-32-5 / 7: 120312-34-7 / 8: 120312-26-7 / 8 · CH<sub>3</sub>CN: 120312-27-8 / 9: 120312-36-9 / 10: 120331-93-3

- <sup>1)</sup> <sup>1a)</sup> H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **93** (1981) 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 33. — <sup>1b)</sup> M. Baudler, *Angew. Chem.* **94** (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 492. — <sup>1c)</sup> H. Heydt, M. Regitz in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Ed.), Bd. E1, S. 183, Thieme, Stuttgart 1982. — <sup>1d)</sup> S. Samaan in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Ed.), Bd. 13/8, Thieme, Stuttgart 1978.
- <sup>2)</sup> J. C. Summers, H. H. Sisler, *Inorg. Chem.* **9** (1970) 862.
- <sup>3)</sup> H. Grützmaier, H. Pritzkow, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1411, voranstehend.
- <sup>4)</sup> H. Schmidbaur, P. Nußstein, G. Müller, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 1456.
- <sup>5)</sup> H. Schmidbaur, P. Nußstein, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1281.
- <sup>6)</sup> Diese Verbindungsklasse ist unseres Wissens noch unbekannt.
- <sup>7)</sup> P. Jutzi, *Chem. Rev.* **86** (1986) 983.
- <sup>8)</sup> <sup>8a)</sup> W. W. Schoeller, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 1635. — <sup>8b)</sup> W. W. Schoeller, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 1767.
- <sup>9)</sup> P. Jutzi, T. Wippermann, C. Krüger, H.-J. Kraus, *Angew. Chem.* **95** (1983) 244; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 250.
- <sup>10)</sup> A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 441.
- <sup>11)</sup> W. S. Sheldrick, H. Zamankhan, H. W. Roesky, *Chem. Ber.* **113** (1980) 3821.
- <sup>12)</sup> A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 3. Aufl., S. 663, Oxford University Press, 1962.
- <sup>13)</sup> H. W. Roesky, R. Bohra, W. S. Sheldrick, *J. Fluor. Chem.* **22** (1983) 199.
- <sup>14)</sup> <sup>14a)</sup> G. M. Sheldrick, *SHELX76, A Programm for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976. — <sup>14b)</sup> G. M. Sheldrick, *SHELXS86, Programm zur Strukturlösung*, Göttingen 1986. — <sup>14c)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53786, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[46/89]