

# Reaktivitätsstudien an Metall-funktionalisierten Phosphaarsenen und dem Diarsen Aryl-As=As-Aryl (Aryl = 2,4,6-tBu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) Dreigliedrige Ringe mit Arsenbausteinen

Lothar Weber\* und Uwe Sonnenberg

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld,  
Universitätsstraße 25, D-4800 Bielefeld 1

Eingegangen am 20. März 1989

**Key Words:** Phosphaarsenes / Diarsenes / Thiaphospharsiranes / Thiadiarsiranes / Diarsiranes

Die Übergangsmetall-funktionalisierten Thiaphospharsirane ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe-As-S-P-Aryl}$  (**2a**), ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Fe-As-S-P-Aryl}$  (**2b**) und ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Fe-P-S-As-Aryl}$  (**2c**) sind durch Reaktion von ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe-As=P-Aryl}$  (**1a**) bzw. ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Fe-E}^1=\text{E}^2\text{-Aryl}$  (**1b**:  $\text{E}^1 = \text{As}$ ,  $\text{E}^2 = \text{P}$ ; **1c**:  $\text{E}^1 = \text{P}$ ,  $\text{E}^2 = \text{As}$ ) mit einem Äquivalent Schwefel zugänglich. Die Umsetzung von **2c** mit weiterem Schwefel führt zum Thiaphospharsiran-P-sulfid ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Fe-P(=S)-S-As-Aryl}$  (**6**). Die Heterocyklen Aryl-As-S-As-Aryl (**13**) und Aryl-As-CH<sub>2</sub>-As-Aryl (**15**) entstehen aus dem Diarsen Aryl-As=As-Aryl (**12**) und Schwefel bzw. Diazomethan. Die Strukturaufklärung von **2a-c**, **6**, **13** und **15** erfolgte mittels spektroskopischer Methoden (IR, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>31</sup>P-NMR und MS).

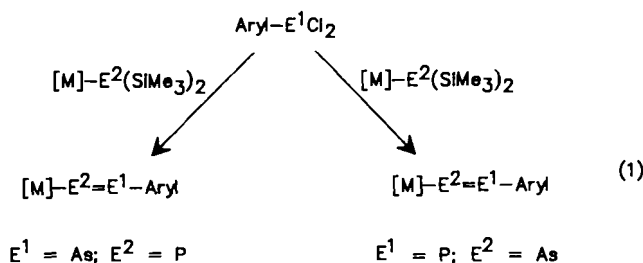
**Reactivity Studies on Metal-Functionalized Phosphaarsenes and the Diarsene Aryl-As=As-Aryl (Aryl = 2,4,6-tBu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) Three-Membered Heterocycles Containing Arsenic Atoms**

The transition-metal-functionalized thiaphospharsiranes ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe-As-S-P-Aryl}$  (**2a**); ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Fe-As-S-P-Aryl}$  (**2b**), and ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Fe-P-S-As-Aryl}$  (**2c**) are obtained from the reaction of ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe-As=P-Aryl}$  (**1a**) and ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Fe-E}^1=\text{E}^2\text{-Aryl}$  (**1b**:  $\text{E}^1 = \text{As}$ ,  $\text{E}^2 = \text{P}$ ; **1c**:  $\text{E}^1 = \text{P}$ ,  $\text{E}^2 = \text{As}$ ) with an equivalent amount of sulfur. Further treatment of **2c** with sulfur leads to the thiaphospharsiran-P-sulfide ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Fe-P(=S)-S-As-Aryl}$  (**6**). The heterocycles Aryl-As-S-As-Aryl (**13**) and Aryl-As-CH<sub>2</sub>-As-Aryl (**15**) are generated from the diarsene Aryl-As=As-Aryl (**12**) and sulfur or diazomethane, respectively. Structure elucidation of **2a-c**, **6**, **13**, and **15** is based on spectroscopy (IR, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P NMR and MS).

Kürzlich berichteten wir über erste Arsaphosphenyl-Komplexe, die prinzipiell als Isomere I und II auftreten können.



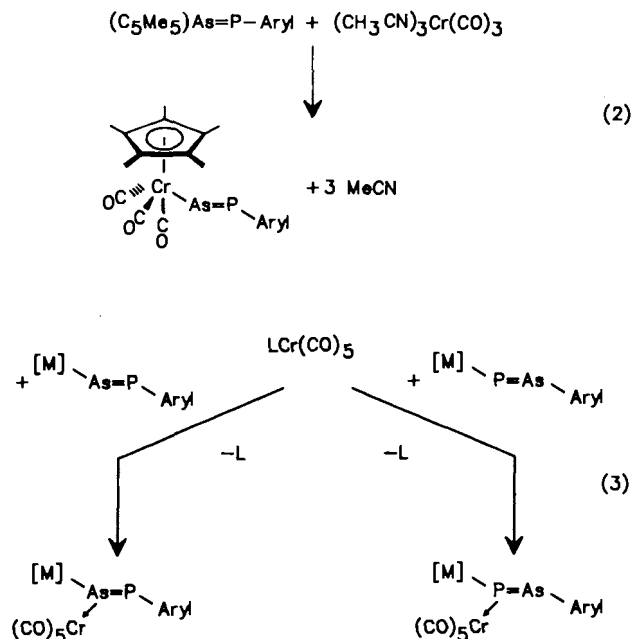
Sie entstehen unter anderem durch Umsetzung von Disilylarsenido-Komplexen mit Organodichlorphosphanen<sup>1</sup>) bzw. Disilylphosphido-Komplexen mit Organodichlorarsanen<sup>2</sup>).



[M] = (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>Fe; (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>Ru; (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)(PPh<sub>3</sub>)Fe

Alternativ ist ein Arsaphosphenyl-Komplex des Chroms durch die Umsetzung von C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>As=P-Aryl mit (CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> zugänglich<sup>3</sup>).

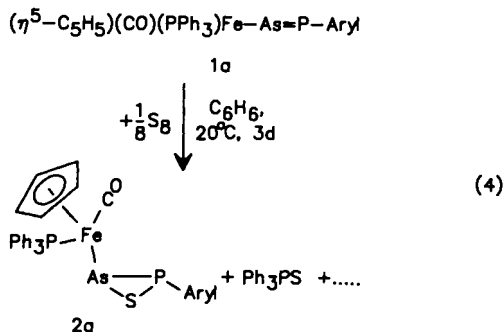
Nunmehr stand die chemische Reaktivität solcher Systeme im Mittelpunkt des Interesses. Erste orientierende Untersuchungen haben gezeigt, daß Arsaphosphenyl-Komplexe ihrerseits als Liganden in stabilen Pentacarbonylchrom-Komplexen fungieren<sup>2,4</sup>).



Dieser Befund ist bedeutsam, da sich Verbindungen wie  $(C_5Me_5)(CO)_2Fe-As=P-Aryl$  oder  $(C_5Me_5)(CO)_2Fe-P=As-Aryl$  nicht unzerstört aus der Reaktionslösung isolieren lassen.

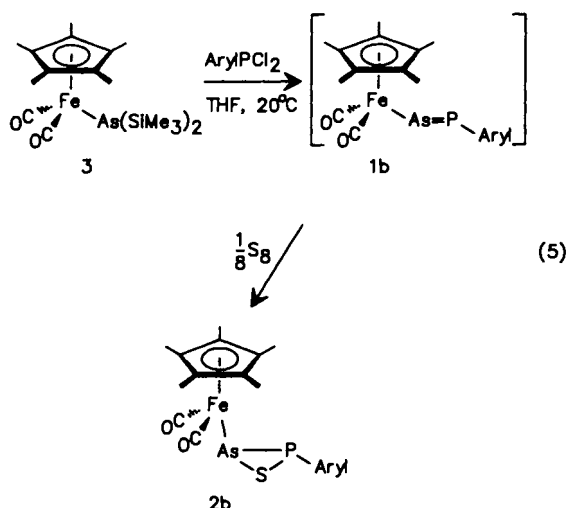
### Ergebnisse

Der Phosphaarsenyl-Komplex  $(\eta^5-C_5H_5)(CO)(PPh_3)Fe-As=P-Aryl$  (**1a**) reagiert mit einem Äquivalent Schwefel in Benzol bei Raumtemperatur zu dem roten mikrokristallinen Heterocyclus **2a** (25% Ausbeute).



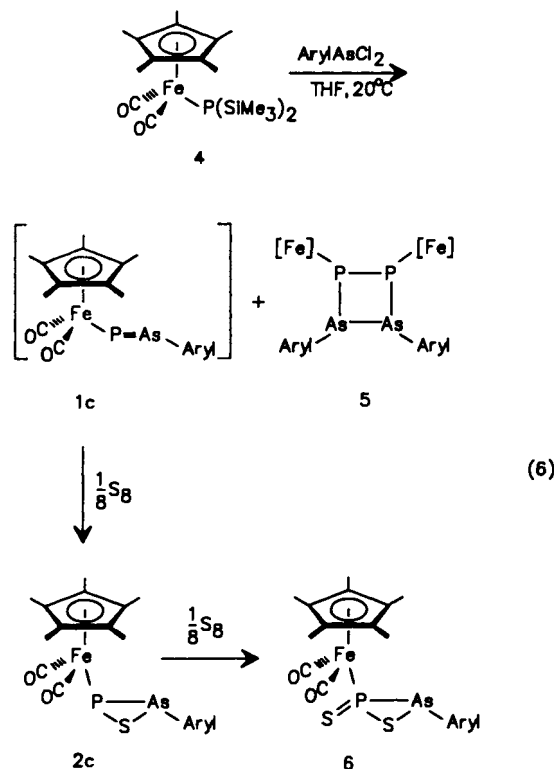
Eine Zwischenverbindung mit einer As=S-Funktion kann dabei nicht beobachtet werden ( $^{31}P$ -NMR-Kontrolle). Im Reaktionsgemisch deutet ein Singulett bei  $\delta = 42.0$  auf die Gegenwart von Triphenylphosphansulfid hin. Ein Teil des eingesetzten **1a** wird also durch Abspaltung von  $Ph_3P$  zersetzt.

Da das Phosphaarsen **1b** nur in Lösung stabil ist, muß es in situ durch Umsetzung mit Schwefel abgefangen werden. Hierzu wird das Reaktionsgemisch aus dem Disilyarsenido-Komplex **3** und  $Aryl-PCl_2$  in THF nach 8stündiger Reaktionszeit mit der äquivalenten Menge an Schwefel versetzt. Nach chromatographischer Aufarbeitung wird das Thia-phospharsiran **2b** mit 15% Ausbeute gewonnen. Es handelt sich hierbei um einen orangefarbenen mikrokristallinen diamagnetischen Feststoff.

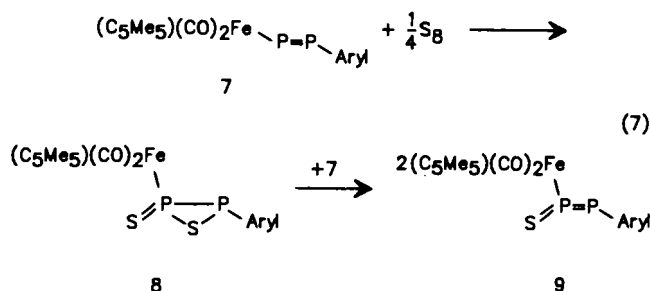


Die Reaktion des instabilen Phosphaarsens **1c** mit Schwefel muß ebenfalls in situ durchgeführt werden. Die zu Beginn

der Reaktion tiefrote THF-Lösung von  $(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2Fe-P(SiMe_3)_2$  (**4**) färbt sich nach der Zugabe von  $Aryl-AsCl_2$  innerhalb weniger Minuten dunkelgrün. Diese Grünfärbung rührt von Diphosphadiarsen **5** her, das bei der Umsetzung mit ca. 30% Ausbeute entsteht<sup>2b)</sup>. Nach der Zugabe von Schwefel und säulenchromatographischer Trennung der Produkte wird die Verbindung **2c** als orangegelber kristalliner Feststoff (38%) neben wenig **6** erhalten. Der rote mikrokristalline Komplex **6** kann durch direkte Schwefelung von **2c** mit 57% Ausbeute gewonnen werden. Bei diesen Reaktionen ist bemerkenswert, daß das Eisen trotz seiner Thiophilie am Pnikogenatom gebunden bleibt und nicht zum Schwefel wandert.

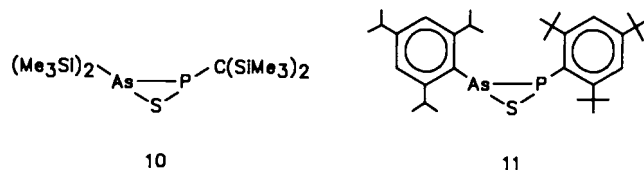


Der Komplex **6** kann darüber hinaus als stabile Modellsubstanz für das analoge Thiadiphosphiransulfid **8** betrachtet werden. Dieses entsteht nämlich primär bei der Umsetzung des Diphosphanyl-Komplexes **7** mit einem Äquivalent Schwefel. Die nachfolgende Entschwefelung durch nicht umgesetztes **7** liefert schließlich den Thioxodiphosphanyl-Komplex **9** als stabiles Endprodukt<sup>5)</sup>.

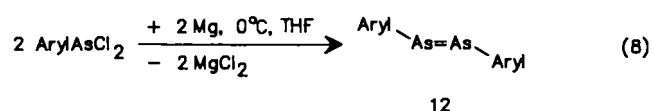


Leider konnte **8** bei der gezielten Darstellung aus **7** und 2 Äquivalenten Schwefel nicht unzersetzt isoliert werden. Stattdessen wurden erhebliche Mengen an Aryl-PS<sub>2</sub> erhalten. Die Identifizierung von **8** blieb auf <sup>31</sup>P-NMR-Resonanzen bei δ = -80.3 d (Fe-P) und -35.9 (P-Aryl) [<sup>1</sup>J<sub>(PP)</sub> = 273.0 Hz] beschränkt. Offenbar ist ein ähnlicher Zerfall von **6** zu Aryl-AsS<sub>2</sub> weit weniger begünstigt.

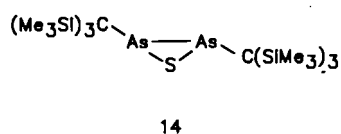
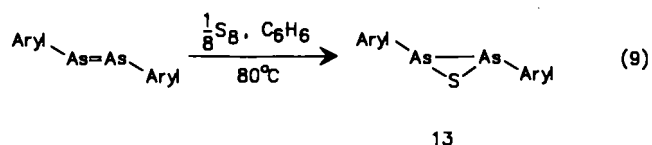
Die Verbindungen **2a-c** und **6** sind die ersten durch Übergangsmetallkomplex-Fragmente funktionalisierten Thiaphospharsirane. Als rein organisch-substituierte Vertreter dieses Ringtyps sind die Verbindungen **10**<sup>6)</sup> und **11**<sup>7)</sup> zu nennen.



Bei der Synthese von **1c** oder dessen Cr(CO)<sub>5</sub>-Addukt wurde immer die Bildung geringer Mengen an Aryl-As=As-Aryl (**12**) (Ausbeute weniger als 5%) beobachtet. Dieses bis dahin unbekannt Diarsen bietet sich ebenfalls als Ausgangssubstanz zur Synthese von arsenhaltigen, dreigliedrigen Heterocyclen an. Zuvor war jedoch eine leistungsfähige Synthesemethode für das Diarsen zu entwickeln. Diese orientiert sich weitgehend an der Präparationsvorschrift für das analoge Diphosphen nach Yoshifuji<sup>8)</sup>. Wegen der Thermolabilität von Aryl-AsCl<sub>2</sub> wurde die Umsetzung mit Magnesium in THF bei 0°C durchgeführt. Aus der orangefarbenen Reaktionslösung läßt sich **12** mit 61% Ausbeute als gelbe Nadeln isolieren.

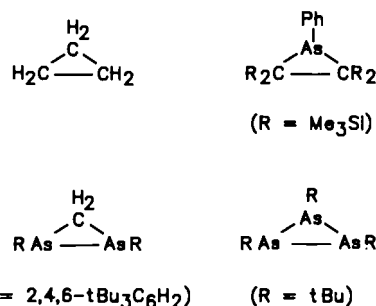
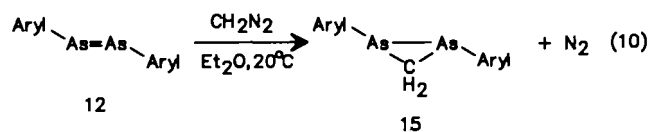


Das Diarsen **12** wird mit Schwefel in siedendem Benzol umgesetzt, wobei sich die orangefarbene Lösung nach Gelb aufhellt. Das Thiadiarsiran **13** entsteht dabei als farbloser Feststoff mit 63% Ausbeute. Es ist neben **14**<sup>9)</sup> der zweite Vertreter dieser Substanzklasse.



Das Diarsiran **15** wird bei der Behandlung von **12** mit dem zehnfachen Überschuß einer etherischen Diazomethan-Lösung als farbloser, mikrokristalliner Feststoff mit 78%

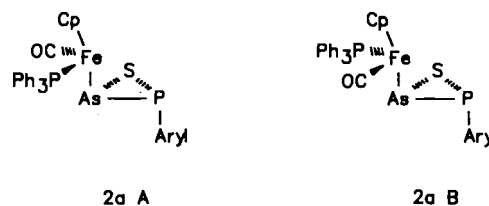
Ausbeute gebildet. Die Verbindung **15** ist unseres Wissens das erste Diarsiran-derivat, so daß nunmehr von der Reihe der Dreiringverbindungen vom Cyclopropan, Arsiran<sup>10)</sup>, Diarsiran bis zum Cyclotriarsan<sup>11)</sup> mindestens je ein Vertreter bekannt ist.



### Spektren

Die <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren von **2a** und **b** zeigen Signale im für Dreiringe typischen Hochfeldbereich (**2a**: δ = -69.6, **2b**: δ = -76.9)<sup>12)</sup>. Die Thiaphospharsirane **10** und **11** haben vergleichbare <sup>31</sup>P-Resonanzen bei δ = -34.6 bzw. -53.1. Demgegenüber treten die <sup>31</sup>P-NMR-Absorptionen der am Phosphor metallierten Dreiringe bei deutlich tieferem Feld auf (**3c**: δ = 101.4, **6**: δ = 84.6). Hier bietet sich der Vergleich mit metallierten Thiadiphosphiranen wie (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>Fe-P-S-P-Aryl [δ(P-Fe) = 84.6] oder (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>Fe-P(=S)-S-P-Aryl [δ(P-Fe) = 80.3] an.

Unter der Annahme, daß die *E*-Konfiguration an der As-P-Bindung bei der Schwefeladdition erhalten bleibt, sollten für **2a** vier Stereoisomere (zwei Enantiomerenpaare) entstehen. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung wird jedoch nur ein Diastereoisomer beobachtet. Ob es sich hierbei um **2aA** oder **2aB** handelt, kann aus den vorliegenden Daten nicht sicher abgeleitet werden.



Bedingt durch die Chiralität von **2b**, **2c** und **6** sind die M-CO-Liganden diastereotop und veranlassen in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren jeweils zwei Signalgruppen: [**2b**: 215.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>(PC)</sub> = 3.2 Hz), 216.4 (s); **2c**: 215.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>(PC)</sub> = 3.6 Hz), 216.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>(PC)</sub> = 9.2 Hz); **6**: 213.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>(PC)</sub> = 10.8 Hz), 213.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>(PC)</sub> = 12.8 Hz)]. Es ist üblich, die Lage der <sup>13</sup>CO-Resonanzen in Carbonylkomplexen als Sonde für die Ladungsübertragung Ligand > Metall > CO zu werten<sup>13)</sup>. Während die <sup>13</sup>CO-Daten von **2b** und **2c** auf ein vergleichbares σ-Donor/π-Akzeptor-Verhalten der Ringliganden unabhängig

vom Donorzentrum hinweisen, ist der Thiaphospharsiran-sulfid-Ring in **6** als deutlich besserer Akzeptorligand zu werten. Konsequenzen aus der Chiralität der Moleküle sind für die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **2a**–**c** nicht eindeutig zu erkennen. Bei **6** dagegen werden zwei Singulets für die *o*-tert-Butylprotonen ( $\delta = 1.76, 1.88$ ) und zwei breite Signale bei  $\delta = 7.44$  und  $7.47$ , die möglicherweise von einem schlecht aufgelösten AB-Spinsystem für die *m*-Arylprotonen herrühren, beobachtet.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **15** wird die Resonanz der  $\text{CH}_2$ -Protonen als Singulett bei  $\delta = 1.76$  beobachtet und ist damit relativ zu jenen im Diphosphiran  $\text{Aryl}-\overline{\text{P}}-\text{CH}_2-\overline{\text{P}}-\text{Aryl}$  entschirmt ( $\delta = 1.61$ )<sup>14</sup>. Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **15** zeigt für den  $^{13}\text{C}$ -Kern der Methylengruppe ein Singulett bei  $\delta = 38.4$ , das ohne Entkopplung zu einem Triplett wird. Im  $\text{Aryl}-\overline{\text{P}}-\text{CH}_2-\overline{\text{P}}-\text{Aryl}$  wird für das entsprechende Kohlenstoffatom ein Pseudotriplett bei  $\delta = 30.5$  beobachtet<sup>14</sup>.

Die zwei starken  $\nu(\text{CO})$ -Banden von **6** ( $2025, 1975\text{ cm}^{-1}$ ) treten bei höheren Frequenzen auf, als jene von **2b** ( $1996, 1948\text{ cm}^{-1}$ ) und **2c** ( $2001, 1948\text{ cm}^{-1}$ ). Offensichtlich besitzt der Thiaphospharsiran-*P*-sulfid-Ligand in **6** gegenüber dem Eisenfragment stärkere Akzeptoreigenschaften als die Ringliganden in **2b** und **2c**. Die  $\nu(\text{CO})$ -Bande von **2a** ist gegenüber jener in **1a** ( $1931\text{ cm}^{-1}$ ) um  $7\text{ cm}^{-1}$  langwellig verschoben, was den Dreiring als stärkeren Donor als den Phosphaarsenyl-Liganden ausweist.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF AG*, Ludwigshafen, in dankenswerter Weise unterstützt. Herrn Dr. *K. Steinbach*, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg, danken wir für die FD-Massenspektren.

## Experimenteller Teil

Die Darstellung aller Verbindungen sowie die Aufnahme der Spektren erfolgte unter  $\text{N}_2$ -Schutzgas in stickstoffgesättigten absolut wasserfreien Lösungsmitteln. – Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt:  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{CO}(\text{PPh}_3)_2\text{Fe}-\text{As}=\text{P}-\text{Aryl}$  (**1a**);  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{CO}_2\text{Fe}-\text{As}(\text{SiMe}_3)_2$ <sup>15</sup>,  $\text{Aryl}-\text{PCl}_2$ <sup>16</sup>,  $\text{Aryl}-\text{AsCl}_2$ <sup>2</sup>. – Der verwendete Petrolether siedete im Bereich von  $40\text{--}60^\circ\text{C}$ . – Zur Chromatographie wurde Alumina Woelm TSC eingesetzt. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 597 und 283 B. –  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren: Varian XL 200 und Bruker AC 80. – Massenspektren (CI): Varian MAT 312.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Fe}-\overline{\text{As}}-\overline{\text{S}}-\overline{\text{P}}-\text{Aryl}$  (**2a**): Eine Lösung von  $0.54\text{ g}$  ( $0.71\text{ mmol}$ ) **1a** in  $10\text{ ml}$  Benzol wird bei  $20^\circ\text{C}$  mit  $0.023\text{ g}$  ( $0.71\text{ mmol}$ ) Schwefel versetzt. Nach  $3\text{ d}$  ( $^{31}\text{P}$ -NMR-Kontrolle) wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der feste Rückstand in Pentan aufgenommen und die Lösung filtriert. Der Eindampfrückstand des Filtrates wird säulenchromatographisch aufgearbeitet (Säule:  $1 \times 15\text{ cm}$ ). Mit einem Gemisch aus Ether und Pentan (1:4) trennt sich eine gelbe von einer roten Zone. Das Eluat der gelben Zone wird verworfen. Aus jenem der roten Zone lassen sich  $0.14\text{ g}$  ( $25\%$ ) rotes **2a** gewinnen. – IR (Nujol):  $1922\text{ cm}^{-1}$  sst [ $\nu(\text{CO})$ ],  $1588\text{ s}$  [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ],  $1100\text{ s}$ ,  $845\text{ st}$ ,  $765\text{ s}$ ,  $730\text{ s}$ ,  $705\text{ st}$ ,  $565\text{ st}$ ,  $535\text{ st}$ . – IR (Cyclopentan):  $1932\text{ cm}^{-1}$  st [ $\nu(\text{CO})$ ],  $1924\text{ sst}$  [ $\nu(\text{CO})$ ]. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.15$  (s, 9H, *p*-tBu),  $1.88$  (s, 18H, *o*-tBu),  $4.15$  (d,  $^3J_{\text{PH}} = 1.3\text{ Hz}$ , 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ),  $6.98$  (m, 9H, Ph),  $7.34$  (s, 2H, Aryl-*m*-H),  $7.47$  (m, 6H, Ph). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 31.3$  [s, *p*-C( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>],  $34.4$  [s, *p*-C( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>],  $35.1$  (s) und  $35.3$  [s] [*o*-C( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>],  $39.8$

(s) und  $39.9$  (s) [*o*-C( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>],  $86.6$  (d,  $^3J_{\text{PC}} = 6.2\text{ Hz}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ),  $122.6$  (s, Aryl-*m*-C),  $129.3$  (d,  $J_{\text{PC}} = 2.0\text{ Hz}$ ),  $133.6$  (d,  $J_{\text{PC}} = 9.5\text{ Hz}$ ),  $136.2$  (d,  $J_{\text{PC}} = 42.8\text{ Hz}$ ) [Phenyl-C],  $139.8$  (d,  $^1J_{\text{PC}} = 97.0\text{ Hz}$ , Aryl-*i*-C),  $147.9$  (s, Aryl-*p*-C),  $156.5$  (s) und  $156.6$  (s) [Aryl-*o*-C],  $218.9$  (d,  $^3J_{\text{PC}} = 28.1\text{ Hz}$ , FeCO). –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = -69.6$  (d,  $^3J_{\text{PP}} = 13.2\text{ Hz}$ , Aryl-*P*),  $76.6$  (d,  $^3J_{\text{PP}} = 13.2\text{ Hz}$ , PPh<sub>3</sub>).

$\text{C}_{42}\text{H}_{49}\text{AsFeOP}_2\text{S}$  (794.6) Ber. C 63.48 H 6.22 Fe 7.03 S 4.03  
Gef. C 63.24 H 6.65 Fe 6.60 S 4.10  
Molmasse 794 (MS/FD)

$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\overline{\text{As}}-\overline{\text{S}}-\overline{\text{P}}-\text{Aryl}$  (**2b**): Eine Lösung von  $2.18\text{ g}$  ( $4.67\text{ mmol}$ ) **3** und  $1.62\text{ g}$  ( $4.67\text{ mmol}$ )  $\text{Aryl}-\text{PCl}_2$  in  $30\text{ ml}$  THF wird nach 8stdg. Rühren bei  $20^\circ\text{C}$  mit  $0.15\text{ g}$  ( $4.68\text{ mmol}$ ) Schwefel versetzt. Man rührt über Nacht, engt zur Trockene ein und chromatographiert den festen Rückstand an Aluminiumoxid (Säule:  $2.5 \times 25\text{ cm}$ ). Mit Petrolether wird eine gelbe Zone eluiert, die  $\text{Aryl}-\text{P}=\text{P}-\text{Aryl}$  enthält ( $^{31}\text{P}$ -NMR-Nachweis) und verworfen wird. Das Eluieren wird mit einem Gemisch aus Petrolether und Ether (99:1) fortgesetzt, wobei eine orangefarbene Zone entwickelt wird. Aus ihr werden  $0.44\text{ g}$  ( $15\%$ , bezogen auf eingesetztes **3**) orangefarbenes, mikrokristallines **2b** isoliert. – IR (Nujol):  $1983\text{ cm}^{-1}$  sst [ $\nu(\text{CO})$ ],  $1944\text{ sst}$  [ $\nu(\text{CO})$ ],  $1588\text{ m}$  [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ],  $1135\text{ s}$ ,  $1115\text{ s}$ ,  $1035\text{ s}$ ,  $885\text{ s}$ ,  $755\text{ m}$ ,  $640\text{ m}$ ,  $625\text{ m}$ ,  $590\text{ st}$ ,  $580\text{ st}$ . – IR (Cyclopentan):  $1996\text{ cm}^{-1}$  sst [ $\nu(\text{CO})$ ],  $1948\text{ sst}$  [ $\nu(\text{CO})$ ]. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.20$  (s, 9H, *p*-tBu),  $1.36$  [s, 15H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ],  $1.86$  (s, 9H, *o*-tBu),  $1.88$  (s, 9H, *o*-tBu),  $7.30$  (d,  $^4J_{\text{PH}} = 1.6\text{ Hz}$ , Aryl-*m*-H). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 9.2$  [s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ],  $31.3$  [s, *p*-C( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>],  $34.5$  [*p*-C( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>],  $34.9$  (s) und  $35.1$  (s) [*o*-C( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>],  $39.8$  [s, *o*-C( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>],  $95.8$  [s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ],  $122.6$  (s, Aryl-*m*-C),  $140.5$  (d,  $^1J_{\text{PC}} = 95.9\text{ Hz}$ , Aryl-*i*-C),  $148.2$  (s, Aryl-*p*-C),  $156.9$  (d,  $^2J_{\text{PC}} = 5.9\text{ Hz}$ , Aryl-*o*-C),  $215.3$  (d,  $^3J_{\text{PC}} = 5.2\text{ Hz}$ , FeCO),  $216.4$  (s, FeCO). –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = -76.9\text{ s}$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{AsFeO}_2\text{PS}$  (630.5) Ber. C 57.15 H 7.03 Fe 8.86  
Gef. C 57.23 H 6.69 Fe 8.31  
Molmasse 630 (MS/FD)

$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\overline{\text{P}}-\overline{\text{S}}-\overline{\text{As}}-\text{Aryl}$  (**2c**): Eine Lösung von  $1.76\text{ g}$  ( $4.15\text{ mmol}$ ) **4** in  $40\text{ ml}$  THF wird bei  $0^\circ\text{C}$  mit  $1.62\text{ g}$  ( $4.15\text{ mmol}$ )  $\text{Aryl}-\text{AsCl}_2$  versetzt. Die zunächst tiefrote Lösung färbt sich innerhalb weniger Minuten dunkelgrün. Nach ca.  $20\text{ min}$  werden  $0.13\text{ g}$  ( $4.15\text{ mmol}$ ) Schwefel zugegeben. Es wird  $1\text{ h}$  bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt und hierauf zur Trockene eingengt. Der feste Rückstand wird an Aluminiumoxid chromatographiert. (Säule:  $2.5 \times 25\text{ cm}$ ). Zuerst wird mit ca.  $500\text{ ml}$  Petrolether eluiert und das leicht hellgelbe Eluat verworfen. Beim fortgesetzten Eluieren mit einem Gemisch aus Petrolether und Benzol (1:4) wird eine orangefarbene Zone entwickelt. Aus dem Eluat dieser Zone werden  $1.00\text{ g}$  ( $38\%$ , bezogen auf **4**) orangefarbenes, mikrokristallines **2c** isoliert. Anschließend wird mit reinem Benzol eine rote Zone eluiert, die  $0.18\text{ g}$  ( $7\%$ , bezogen auf **4**) rotbraunes, mikrokristallines **6** enthält. – **2c**: IR (Nujol):  $1986\text{ cm}^{-1}$  sst [ $\nu(\text{CO})$ ],  $1937\text{ sst}$  [ $\nu(\text{CO})$ ],  $1911\text{ s}$ ,  $1904\text{ s}$ ,  $1589\text{ s}$  [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ],  $1245\text{ s}$ ,  $1130\text{ s}$ ,  $1030\text{ s}$ ,  $885\text{ s}$ ,  $745\text{ s}$ ,  $725\text{ s}$ ,  $680\text{ m}$ ,  $635\text{ m}$ ,  $590\text{ st}$ . – IR (Cyclopentan):  $1996\text{ cm}^{-1}$  st [ $\nu(\text{CO})$ ],  $1948\text{ cm}^{-1}$  st [ $\nu(\text{CO})$ ]. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.19$  (s, 9H, *p*-tBu),  $1.39$  [s, 15H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ],  $1.83$  (s, 18H, *o*-tBu),  $7.34$  (s, 2H, Aryl-*m*-H). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 9.1$  [d,  $^3J_{\text{PC}} = 6.5\text{ Hz}$ ,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ],  $31.3$  [s, *p*-C( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>],  $34.5$  [s, *p*-C( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>],  $35.0$  [s, *o*-C( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>],  $40.1$  [s, *o*-C( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>],  $96.8$  [s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ],  $123.0$  (s),  $141.0$  (s),  $148.6$  (s),  $156.9$  (s) [Aryl-C],  $215.7$  (d,  $^2J_{\text{PC}} = 3.6\text{ Hz}$ , FeCO),  $216.3$  (d,  $^2J_{\text{PC}} = 9.2\text{ Hz}$ , FeCO). –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 84.6$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{AsFeO}_2\text{PS}$  (630.5) Ber. C 57.15 H 7.03 Fe 8.86 S 5.09  
Gef. C 56.98 H 7.22 Fe 8.62 S 4.56  
Molmasse 630 (MS/FD)

$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\overline{\text{P}}(\text{=S})-\overline{\text{S}}-\overline{\text{As}}-\text{Aryl}$  (**6**): Zu der gelben Lösung von  $0.25\text{ g}$  ( $0.4\text{ mmol}$ ) **2c** in  $10\text{ ml}$  Toluol werden  $0.013\text{ g}$

(0.4 mmol) Schwefel gegeben, und es wird 24 h bei 20°C gerührt. Die rötliche Lösung wird zur Trockene eingengt und der Rückstand an Aluminiumoxid chromatographiert (Säule: 1 × 15 cm). Mit einem Gemisch aus Petrolether und Ether (99:1) wird eine gelbe Zone, die wenig unumgesetztes **2c** enthält, eluiert. Mit einem Gemisch aus Petrolether und Ether (1:1) wird eine orangefarbene Zone eluiert, aus der 0.15 g (57%) orangefarbenes kristallines **6** isoliert wird. — IR (Nujol): 2018 cm<sup>-1</sup> sst [ν(CO)], 1965 sst [ν(CO)], 1589 m [ν(C=C)], 1135 s, 1080 s, 1035 m, 885 m, 745 st, 730 st, 680 sst, 645 st, 625 m, 590 st, 570 st. — IR (Cyclopentan): 2025 sst [ν(CO)], 1975 cm<sup>-1</sup> sst [ν(CO)]. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.29 (s, *p*-tBu), 1.38 [d, <sup>3</sup>J<sub>(PH)</sub> = 1.5 Hz, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 1.76 (s, 9H, *o*-tBu), 1.88 (s, 9H, *o*-tBu), 7.44 (s, 1H) und 7.47 (s, 1H) [Aryl-*m*-H]. — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR: δ = 8.9 [s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 31.4 [s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 34.7 [p-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 34.4 (s) und 35.5 (s) [*o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 39.8 (s) und 40.1 (s) [*o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 98.3 [s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 122.9 (s) und 124.4 (s) [Aryl-*m*-C], 137.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>(PC)</sub> = 6.5 Hz, Aryl-*i*-C), 149.0 (s), 157.5 (s), 157.6 (s) [Aryl-C], 213.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>(PC)</sub> = 10.0 Hz, FeCO), 213.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>(PC)</sub> = 12.8 Hz, FeCO). — <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR: δ = 87.3 (s).

C<sub>30</sub>H<sub>44</sub>AsFeO<sub>2</sub>PS<sub>2</sub> (662.5) Ber. C 54.39 H 6.69 Fe 8.43 S 9.68  
Gef. C 55.56 H 7.29 Fe 7.78 S 9.29  
Molmasse 662 (MS/FD)

Aryl-As = As-Aryl (**12**): Eine Lösung von 1.83 g (4.68 mmol) Aryl-AsCl<sub>2</sub> in 20 ml THF wird bei 0°C unter Rühren mit 0.114 g (4.68 mmol) Magnesium versetzt. Nach 2 h wird die orangefarbene Lösung zur Trockene eingengt, der Rückstand in Petrolether aufgenommen und die Lösung filtriert. Der Filterkuchen wird bis zur Farblosigkeit des Filtrats mit Petrolether gewaschen. Das gelbe Filtrat wird bis zur beginnenden Kristallisation konzentriert und bei -28°C gelagert. Die Mutterlauge wird von den gelben Kristallen abpipettiert, die dann im Vakuum getrocknet werden; Ausbeute 0.91 g (61%) **12**. Die Substanz erwies sich mit einem authentischen Präparat identisch.

Aryl-As-S-As-Aryl (**13**): Zu einer Lösung von 0.32 g (0.50 mmol) **12** in 20 ml Benzol werden 0.016 g (0.50 mmol) Schwefel gegeben. Die orangefarbene Lösung wird anschließend für 30 min zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand an Aluminiumoxid mit Petrolether chromatographiert (Säule: 1 × 15 cm). Aus dem Eluat werden 0.21 g (63%) farbloses **13** gewonnen. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.20 (s, 18H, *p*-tBu), 1.68 (s, 36H, *o*-tBu), 7.31 (s, 4H, Aryl-*m*-H). — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR: δ = 31.3 [s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31.8 [s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 34.8 [s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 39.6 [s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 123.4 (s), 139.1 (s), 149.0 (s) und 156.3 (s) [Aryl-C].

C<sub>36</sub>H<sub>58</sub>As<sub>2</sub>S (672.8) Ber. C 64.27 H 8.69 S 4.77  
Gef. C 64.52 H 9.10 S 4.81  
Molmasse 672 (MS/EI)

Aryl-As-CH<sub>2</sub>-As-Aryl (**15**): Zu der orangefarbenen Lösung von 0.39 g (0.61 mmol) **12** in 25 ml THF wird die zehnfache Menge an Diazomethan schnell pipettiert. Nach 24 h wird die hellgelbe Lösung zur Trockene eingengt, der feste Rückstand in *n*-Pentan

aufgenommen und die Lösung filtriert. Das Filtrat wird bis zur beginnenden Kristallisation durch einen N<sub>2</sub>-Strom eingengt und anschließend bei -28°C gelagert. Man filtriert den fast farblosen, kristallinen Niederschlag ab, engt die Mutterlauge weiter ein und kristallisiert erneut bei -28°C, wobei insgesamt 0.31 g (78%) **15** gewonnen werden. — IR (KBr-Preßling): 2980–2880 cm<sup>-1</sup> sst [ν(CH)], 1595 m [ν(C=C)], 1485 m, 1395 st, 1370 st, 1270 m, 885 m, 810 m, 760 s, 750 s. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.22 (s, 18H, *p*-tBu), 1.68 (s, 36H, *o*-tBu), 1.76 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.34 (s, 4H, Aryl-*m*-H). — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR: δ = 31.4 [s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 34.3 [s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 34.5 [s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 38.4 (s, CH<sub>2</sub>), 39.5 [s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 123.1 (s), 136.9 (s), 148.1 (s), 156.5 (s) [Aryl-C].

C<sub>37</sub>H<sub>60</sub>As<sub>2</sub> (654.7) Ber. C 67.87 H 9.24  
Gef. C 67.61 H 9.69  
Molmasse 654 (MS/EI)

#### CAS-Registry-Nummern

**1a**: 112681-56-8 / **2a**: 120611-03-2 / **2b**: 120611-04-3 / **2c**: 120611-05-4 / **3**: 112681-58-0 / **4**: 96013-20-6 / **6**: 120636-94-4 / **12**: 120611-00-9 / **13**: 120611-01-0 / **15**: 120611-02-1 / 2,4,6-tBu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>PCl<sub>2</sub>: 79074-00-3 / 2,4,6-tBu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>AsCl<sub>2</sub>: 117184-75-5

<sup>11</sup> L. Weber, D. Bungardt, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1033.

<sup>2a)</sup> L. Weber, D. Bungardt, U. Sonnenberg, R. Boese, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1595; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1537. — <sup>2b)</sup> L. Weber, D. Bungardt, R. Boese, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

<sup>3)</sup> P. Jutzi, U. Meyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 559.

<sup>4)</sup> L. Weber, D. Bungardt, R. Boese, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1535.

<sup>5a)</sup> L. Weber, G. Meine, N. Niederprüm, R. Boese, *Organometallics* **6** (1987) 1989; *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 715. — <sup>5b)</sup> G. Meine, *Dissertation*, Univ. Essen 1988.

<sup>6)</sup> J. Escudie, C. Couret, H. Ranaivonjatovo, J.-G. Wolf, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 3625.

<sup>7)</sup> C. N. Smit, M. Nemansky, F. Bickelhaupt, *Proceedings of 10th International Conference on Phosphorus Chemistry*, Bonn 1986, *Phosphorus Sulfur* **30** (1987) 806.

<sup>8)</sup> M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4587.

<sup>9)</sup> C. Couret, J. Escudie, Y. Madaule, H. Ranaivonjatovo, J.-G. Wolf, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 2769.

<sup>10)</sup> R. Appel, T. Gaitzsch, F. Knoch, *Angew. Chem.* **97** (1985) 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 420.

<sup>11)</sup> M. Baudler, P. Bachmann, *Angew. Chem.* **93** (1981) 112; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 123.

<sup>12)</sup> M. Baudler, *Pure Appl. Chem.* **52** (1980) 755, *Angew. Chem.* **94** (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 492.

<sup>13a)</sup> P. S. Braterman, D. W. Milne, E. Randall, E. Rosenberg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1027. — <sup>13b)</sup> F. A. Cotton, D. L. Hunter, P. Lahuerta, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 7926.

<sup>14)</sup> J. Bellan, G. Etemad-Moghadam, M. Payard, M. Koenig, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 1145.

<sup>15)</sup> L. Weber, G. Meine, D. Bungardt, R. Boese, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **549** (1987) 73.

<sup>16)</sup> L. Weber, K. Reizig, R. Boese, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1193.

<sup>17)</sup> K. Issleib, H. Schmidt, C. Wirkner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **488** (1982) 75.

[91/89]