Reaktive Arsen-Heterocyclen

III *. 3-Arsolene: Synthese und Reaktionen am Arsen **

Wolfdieter A. Schenk und Eckhard Voß

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, D-97074 Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 17. Juni 1993)

Abstract

3-Arsolenes R–As–CH_2–C(Me)=C(R')–CH_2 (R = Ph, Me, ^{t}Bu, Cl, R' = H, Me) are readily obtained from zirconocene–butadiene complexes and $RAsCl_2$. Alkylation with methyl iodide gives arsonium salts [R(Me)As–CH_2–C(Me)=C(R')–CH_2]I (R = Ph, Me, ^{t}Bu, R' = H, Me), treatment with sulphur gives sulphides R(S)As–CH_2–C(Me)=C(Me)–CH_2 (R = Me, ^{t}Bu), while oxidation with Br_2 or SO_2Cl_2 results in ring cleavage. From chloroarsolene Cl–As–CH_2–C(Me)=C(Me)–CH_2 substitution products R–As–CH_2–C(Me)=C(Me)–CH_2 (R = I, H, SPh, OMe, NMe_2) as well as coupling products with As–As, As–O–As, and As–S–As units were synthesized. In addition, a number of arsolene complexes with the metals chromium, molybdenum, tungsten, and ruthenium is described.

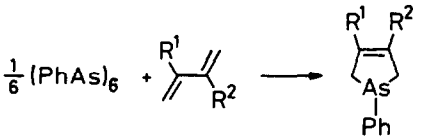
Zusammenfassung

3-Arsolene R–As–CH_2–C(Me)=C(R')–CH_2 (R = Ph, Me, ^{t}Bu, Cl, R' = H, Me) sind leicht aus Zirconocen–Butadien-Komplexen und $RAsCl_2$ zu erhalten. Alkylierung mit Methyliodid ergibt die Arsonium-Salze [R(Me)As–CH_2–C(Me)=C(R')–CH_2]I (R = Ph, Me, ^{t}Bu, R' = H, Me), Behandlung mit Schwefel ergibt die Sulfide R(S)As–CH_2–C(Me)=C(Me)–CH_2 (R = Me, ^{t}Bu), während Oxidation mit Br_2 oder SO_2Cl_2 zu Ringspaltung führt. Aus dem Chlorarsolen Cl–As–CH_2–C(Me)=C(Me)–CH_2 wurden Substitutionsprodukte R–As–CH_2–C(Me)=C(Me)–CH_2 (R = I, H, SPh, OMe, NMe_2) sowie Kupplungsprodukte mit As–As-, As–O–As- und As–S–As-Einheiten synthetisiert. Darüberhinaus wird eine Anzahl von Arsolen-Komplexen mit den Metallen Chrom, Molybdän, Wolfram und Ruthenium beschrieben.

Key words: Arsolene; Zirconocene; Group 6; Ruthenium; Phosphorus

1. Einleitung

Cycloreversions- und Cycloadditionsreaktionen spielen sowohl bei der Erzeugung hochreaktiver Teilchen als auch bei ihrem Nachweis und ihrer synthetischen Nutzung eine herausragende Rolle [2]. Eine Notiz über die Bildung der 3-Arsolene **1** nach Gl. (1) [3] lenkte



(1)

R^1	Me	Me	H
R^2	Me	H	H
	1a	**1b**	**1c**

unsere Aufmerksamkeit auf die Frage, ob sich aus diesen Verbindungen in einer [4 + 1]-Cycloreversionsreaktion Arsinidenteilchen freisetzen und beispielsweise auf andere Diene oder auf Übergangsmetallkomplexe übertragen lassen. Eine kurze Mitteilung

Correspondence to: Prof. Dr. W.A. Schenk.

* II. Mitteilung siehe Lit. 1.

** Herrn Prof. Dr. O.J. Scherer zum 60. Geburtstag am 25. Dezember 1993 gewidmet.

0022-328X/94/$7.00
SSDI 0022-328X(93)24015-W

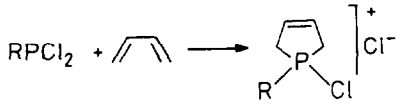
© 1994 – Elsevier Sequoia. All rights reserved

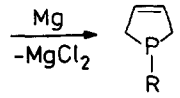
hierzu ist bereits erschienen [1]. An Organoarsenverbindungen, die ihr Kohlenstoffskelett in glatt verlaufenden Eliminierungsreaktionen abgeben können, besteht darüberhinaus auch aus anwendungstechnischer Sicht, vor allem für die Abscheidung von Arsen in der Gasphasen-Epitaxie, ein erhebliches Interesse.

2. Ergebnisse

2.1. Synthese der Arsolene

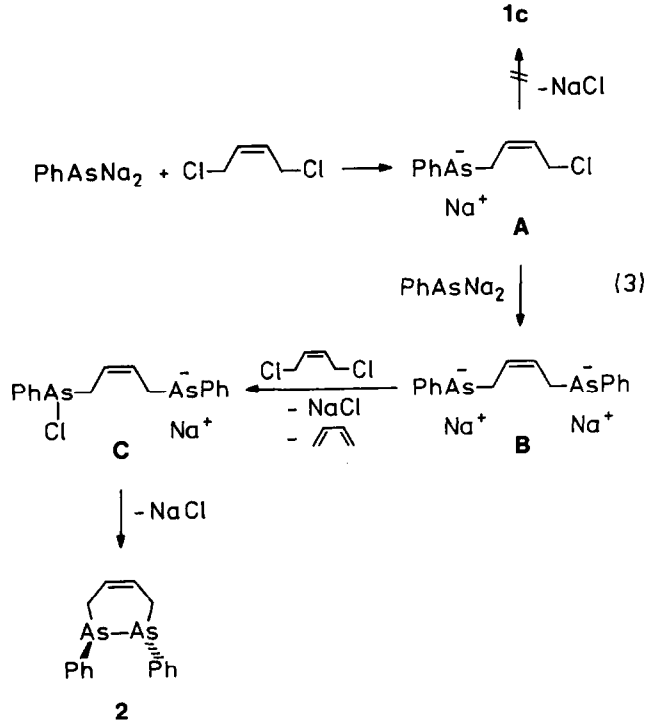
Die McCormack-Reaktion (Gl. (2)) ist nicht auf Arsen übertragbar [4]. Grund hierfür ist vor allem die





(2)

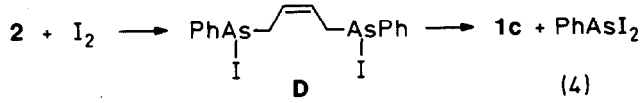
im Vergleich zum Phosphor um etwa 50 kJ mol^{-1} geringere Bindungsenergie der Element-Kohlenstoff-Bindung [5]. Auf der Suche nach einem effektiveren Zugang zu 3-Arsolenen versuchten wir zunächst in Anlehnung an die Synthese von 1-Phenylarsol [6] die Umsetzung von Na_2AsPh mit *cis*-1,4-Dichlor-2-buten. Dabei entstand jedoch nicht das gewünschte Arsolen **1c**, sondern das Tetrahydrodiarsenin **2** (Gl. (3)). Dessen



(3)

Bildung beruht offenbar darauf, daß die Substitution des allylständigen Chloratoms am Intermediat **A** durch das äußerst reaktive zweifach metallierte Arsan dem Ringschluß zu **1c** den Rang abläuft. Halogen-Metall-Austausch durch weiteres 1,4-Dichlor-2-buten ergibt das Intermediat **C**, welches dann den Ring zu **2** schließt. **2** entsteht nach Aussage des ^{13}C-NMR-Spektrums diastereomerenrein, vermutlich in der sterisch weniger belasteten *meso*-Form. Stereochemisch einheitliches 1,2,4,5-Tetramethyl-1,2,3,6-tetrahydrodiarsenin war von Schmidt *et al.* photochemisch aus Pentamethylcyclopentaarsan und 2,3-Dimethylbutadien synthetisiert worden [7], in 4- und 5-Stellung methylierte Derivate von **2** haben Huttner *et al.* in Form ihrer *Bis*-$Cr(CO)_5$-Addukte erhalten und durch Röntgenstrukturanalyse als *meso*-Diastereomere identifiziert [8].

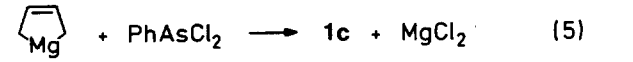
2 ist ein farbloses, sehr luftempfindliches Öl, das sich bei Raumtemperatur langsam unter Abscheidung eines Niederschlags von $(PhAs)_6$ zersetzt. Zur weiteren Charakterisierung wurde **2** unter ^1H-NMR-spektroskopischer Kontrolle mit Iod, mit dem sich As–As-Bindungen selektiv spalten lassen [9b], umgesetzt. Dabei entstand zunächst ein einheitliches Produkt der vermutlichen Konstitution **D**, das aber recht bald zum Arsolen **1c** und $PhAsI_2$ disproportionierte (Gl. (4)).



(4)

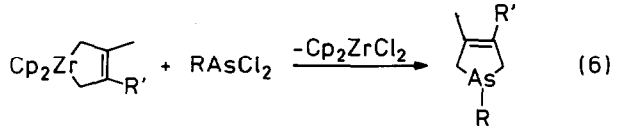
Redistributionsreaktionen dieser Art sind in der Organoarsenchemie nicht ungewöhnlich [9d].

Um die durch den Halogen-Metall-Austausch verursachten Probleme zu umgehen, haben wir weiterhin die Synthese von **1c** mit umgekehrter Polarität versucht (Gl. (5)). Hierbei bildete sich **1c** in unbefriedigender



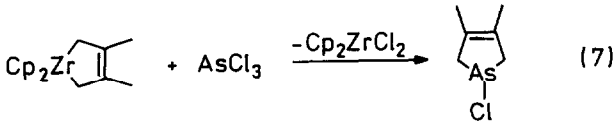
(5)

Ausbeute, die Hauptmenge des eingesetzten Arsens fiel als $(PhAs)_6$ an. Auch der Einsatz von 2,3-Dimethylbutendiyl-Magnesium erbrachte kein besseres Ergebnis. Problemlos gelingt dagegen die Darstellung der Arsolene bei Verwendung von Butendiyl–Zirkonocen-Komplexen (Gl. (6)) [10]. Bei der Synthese des Chlorarsolens **5** (Gl. (7)) muß dessen Weiterreaktion mit



(6)

R'\R	Ph	Me	t-Bu
Me	**1a**	**3a**	**4a**
H	**1b**	**3b**	**4b**



(7)

5

dem Zirkoniumkomplex unterdrückt werden, indem man eine Lösung des Zirkonium-Reagenz in THF bei −30°C langsam zu einem großen Überschuß $AsCl_3$ gibt. Die so erhaltenen 3-Arsolene sind farblose, im Vakuum destillierbare Flüssigkeiten, die sich bei Luftzutritt sofort unter Schwarzfärbung zersetzen. Die elementaranalytische Charakterisierung mußte daher über luftstabile Derivate erfolgen (siehe unten).

Die ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren der Arsolene **1, 3** und **4** sowie des Diarsenins **2** entsprechen völlig der Erwartung (Tabelle 1). Charakteristisch ist die durch die Inversionsstabilität des Arsens hervorgerufene Nichtäquivalenz der dem Arsen benachbarten Methylenprotonen. Diese sind im ^{1}H-NMR-Spektrum als gut aufgelöstes AB-System zu erkennen. Halogenarsane dagegen unterliegen einer raschen pyramidalen Inversion [11], daher findet sich bei **5** nur noch ein Singulett für die beiden CH_2-Gruppen. Die Resonanz der Methylen-Kohlenstoffatome tritt im ^{13}C-NMR-Spektrum bei ungefähr 35 ppm auf, lediglich im Chlorarsolen **5** erscheint sie wie erwartet zu tieferem Feld verschoben.

2.2. Additions- und Substitutionsreaktionen am Arsenatom

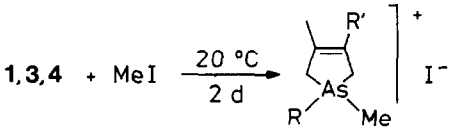
Wie für tertiäre Arsane üblich, lassen sich auch die Arsolene mit Methyliodid recht glatt alkylieren. In Diethylether erhält man nach 2 Tagen bei Raumtemperatur die farblosen kristallinen und luftstabilen Arsoniumsalze **6–8** (Gl. (8)). Die Reaktion der Alkylarsolene **3a, 4a** mit Schwefel zu den Arsolensulfiden **9, 10** erforderte drastische Bedingungen (Gl. (9)), **1a** konnte

TABELLE 1. ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Daten der Arsolene

Verbindung	^{1}H-NMR ($CDCl_3$)						^{13}C-NMR ($CDCl_3$) [a]				
	CH_2		^2J(H–H)	CH	CH_3	AsR	CH_2	C(ol)	CH_3	AsR	
1a	2.46	2.72	15.5		1.74	7.2–7.6(m)	39.8	130.8	17.7		
1b	2.48	2.73	16.0	5.68	1.87	7.2–7.7(m)	33.5	140.5	19.3		
	2.54	2.77	16.4				37.8	125.3			
1c	2.48	2.66	15.2	5.89		7.1–7.4(m)	34.1	131.1			
2	2.70(m)			5.88(m)		7.2–7.6(m)	22.6	127.9			
3a	2.10	2.56	15.3		1.65	0.85	38.5	130.0	17.8	8.9	
3b	1.94	2.42	15.5	5.50	1.70	0.80	36.6	139.9	19.4	9.0	
							32.2	124.7			
4a	2.08	2.30	16.0		1.47	0.90	34.6	130.7	17.6	27.9	27.3
4b	2.17	2.36	15.0	5.60	1.80	1.00	32.5	140.3	19.2	28.2	27.3
							28.1	125.4			
5	2.93				1.75		48.0	129.8	17.3		
6	3.34	3.81	17.0		1.76	2.76	37.5	128.3	16.9	11.2	
						7.5–8.0(m)					
7a	3.30				1.73	2.45	37.1	128.1	16.8	12.1	
7b	3.30			5.70	1.85	2.55	35.4	137.4	19.5	12.3	
							32.3	121.1			
8a	3.05	3.31	17.0		1.80	1.30	32.1	128.0	16.6	5.4	
						2.17				37.6	25.7
8b	3.26	3.61	17.0	5.80	1.95	1.55	31.0	137.7	19.7	6.4	
						2.50	28.1	121.4		38.4	26.1
9	2.70				1.53	1.66	44.0	127.7	16.5	18.5	
10	2.53	2.84	17.0		1.70	1.15	39.4	128.4	16.8	39.1	24.7
11	3.23				1.75		42.9	130.8	17.4		
12	2.34				1.63	[b]	30.1	132.3	17.5		
13	2.50	2.70	17.0		1.68		35.5	131.5	17.7		
14	2.67				1.40		44.4	130.5	17.5		
15	2.80(br)				1.55	7.1–7.6(m)	42.7	130.6	17.4		
16	2.55(br)				1.65	3.40	45.1	130.2	17.5	55.6	
17	2.55(br)				1.68		47.4	129.9	17.3		
18	2.35				1.60	2.35	37.6	130.3	17.2	41.8	

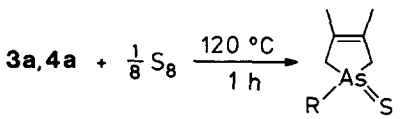
[a] ^{13}C-Signale der Phenylgruppen nicht aufgelistet.

[b] Ungefähr 2.4 ppm, verdeckt von den CH_2-Signalen.



(8)

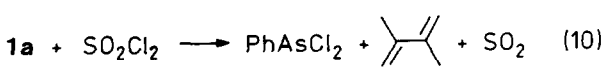
R'\R	Ph	Me	t-Bu
Me	6	7a	8a
H		7b	8b



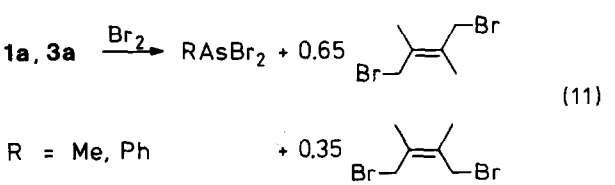
(9)

R	Me	t-Bu
	9	10

auch bei noch höherer Temperatur nicht mehr vollständig umgesetzt werden. **10** ist ein gelbes Öl, **9** ein farbloser kristalliner Festkörper. Versuche, die Arsolene **1a** und **3a** mit Sulfurylchlorid oder Brom zu halogenieren, führten nicht zum erwarteten Oxidationsprodukt, sondern zu $RAsX_2$ und 2,3-Dimethylbutadien (Gl. (10)) bzw. 1,4-Dibrom-2,3-dimethyl-2-buten (Gl. (11)). Damit wird deutlich, daß eine [4 + 1]-Cycloaddition von Organodichlorarsanen an Diene in



(10)

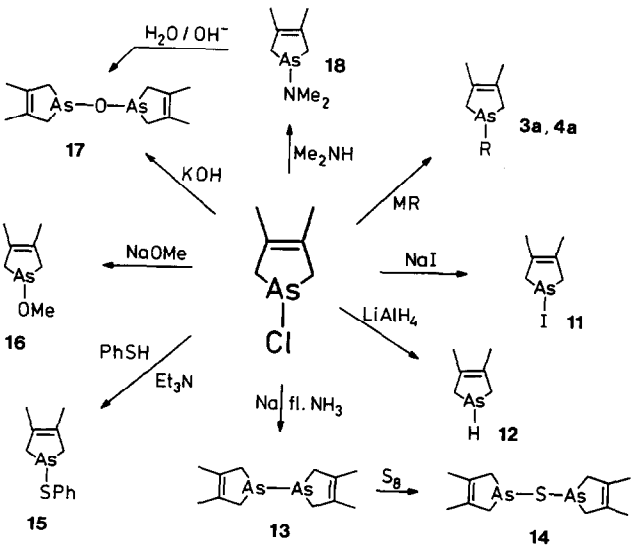


(11)

Analogie zur McCormack-Reaktion (Gl. (2)) thermodynamisch unmöglich ist.

Die NMR-spektroskopischen Daten der Arsolenium-Salze und Arsolensulfide sind ebenfalls in Tabelle 1 enthalten. Die Quartärisierung des Arsens führt wie erwartet zu einer Tieffeldverschiebung der Signale der dem Arsen benachbarten Gruppen, ansonsten ergeben sich keinerlei bemerkenswerte Besonderheiten.

Im Hinblick auf Substitutionsreaktionen besonders interessant ist das Chlorarsolen **5**. Die in Schema 1 zusammengefaßten Reaktionen schließen an etablierte Methoden der Organoarsenchemie an [9]. Durch Umsetzung mit Methyllithium bzw. Tertiärbutylmagnesiumchlorid erhält man **3a** und **4a**. Dieser Weg zu 1-Alkylarsolenen kann dann Vorteile bieten, wenn die Edukte $RAsCl_2$ schlecht zugänglich sind. Halogenaustausch mit Natriumiodid in Aceton bei Raumtemperatur führt zum Iodarsolen **11**, einem sehr luftempfindlichen gelben Öl, das sich bei Raumtemperatur



Schema 1.

langsam zersetzt. Reduktion mit $LiAlH_4$ ergibt das sekundäre Arsolen **12** als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die von Luftsauerstoff sofort zu einem farblosen Festkörper oxidiert wird. Charakteristisch für **12** ist vor allem die As–H-Valenzschwingung bei 2070 cm^{-1}. Reduktion von **5** mit Natrium in flüssigem Ammoniak ergibt das Diarsolen **13**. Dies ist ein farbloser Feststoff, der bei Luftzutritt binnen weniger Sekunden zu einem Öl zerfließt. Im Massenspektrum von **13** beobachtet man neben dem Molekülpeak und der um eine Methylgruppe ärmeren Einheit noch die durch sukzessive Abspaltung zweier Butadien-Einheiten entstehenden Bruchstücke. Den Basispeak bildet jedoch die durch Spaltung der As–As-Bindung entstehende monomere Einheit. Auch bei der Oxidation mit Schwefel, die unter milden Bedingungen zum Diarsolenylsulfid **14** führt, erweist sich wie erwartet [9c] die As–As-Bindung als reaktivste Stelle des Moleküls. Die Umsetzung von **5** mit Thiophenol in Gegenwart einer Hilfsbase ergibt das Phenylthioarsolen **15**, der Austausch von Cl gegen OMe erfordert dagegen den Einsatz des stärker basischen Natriumalkoholats. **15** und **16** sind wiederum farblose Öle, die durch Destillation gut in reiner Form zu erhalten sind, wegen ihrer Luftempfindlichkeit jedoch nur spektroskopisch charakterisiert werden konnten. Hydrolyse von **5** mit KOH in Ethanol/Wasser ergibt das Diarsolenyloxid **17**, ein farbloses, zähflüssiges Öl. Eine unabhängige Synthese für **17** bietet die Hydrolyse des Aminoarsolens **18**, das seinerseits durch Aminolyse von **5** gut zugänglich ist.

Hilfreich für die spektroskopische Charakterisierung der Substitutionsprodukte ist vor allem die Tieffeldver-

TABELLE 2. IR- und ^{31}P-NMR-Daten der Arsolen-Komplexe

Verbindung	IR (cm^{-1}) ν(CO)		^{31}P-NMR [a]		
19	2062w	1944vs [b]			
20	2058w	1943vs [b]			
21	2057w	1942vs [b]			
22	2064w	1939vs [b]			
23	2063w	1948vs [b]			
24	1941s	1846s [c]	53.4		
25	1938s	1845s [c]	54.4		
26	1938s	1842s [c]	3.9		
27	1931s	1837s [c]	40.7 [d]		
28	1937s	1840s [c]	51.5		
29	1941s	1847s [c]	53.3		
30	1860s	1800s [c]	20.9 [e]	57.0 [f]	69.1 [g]
31			46.5		
32			49.3		
33			41.7 [h]		
34			41.8	41.7 [h,i]	
35			42.9 [h]		

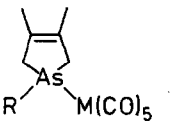
[a] $CDCl_3$. [b] Hexan. [c] CH_2Cl_2. [d] ^1J(W–P) = 225 Hz. [e] dd, ^2J(P–P) = 66 Hz, 22 Hz. [f] d, ^2J(P–P) = 22 Hz. [g] d, ^2J(P–P) = 66 Hz. [h] Zusätzlich: −144.4 ppm, sept, ^1J(P–F) = 708 Hz (PF_6^-). [i] AB-System, ^2J(P–P) = 35 Hz.

schiebung der ^{1}H- und ^{13}C-Signale der CH_2-Gruppen in 2,5-Stellung bei Einführung elektronegativer Reste am Arsen. Allerdings wurde nur an **13** ein gut aufgelöstes AB-System für die Methylenprotonen beobachtet. Bei **12** fällt laut Integration das Signal des Protons am Arsen, das bei ungefähr 2.5 ppm zu erwarten ist [12], mit der Resonanz der Methylengruppen zusammen. Darüberhinaus ergeben sich bei den Substitutionsprodukten **11–18** keine erwähnenswerten spektroskopischen Besonderheiten.

2.3. *Arsolen-Komplexe*

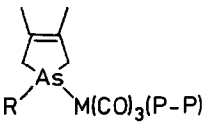
Triorganoarsane sind in Übergangsmetallkomplexen zwar generell schwächer gebunden als analoge Phosphane, dennoch haben sie als Liganden weit verbreitet Verwendung gefunden [13]. Komplexverbindungen der Arsolene erschienen uns besonders interessant, weil die angestrebte [4 + 1]-Cycloreversion an einem koordinierten Arsolen möglicherweise leichter verläuft. So kann beispielsweise aus Thiiran-1-oxid schon bei −20°C Schwefelmonoxid auf Übergangsmetallkomplexe übertragen werden, wohingegen freies Thiiran-1-oxid erst ab ungefähr 100°C in Ethen und SO zerfällt [14].

Die Pentacarbonylkomplexe **19–23** sind durch Ligandenaustausch in siedendem Ethanol leicht zugänglich (Gl. (12)). Es handelt sich bei ihnen um Farb-

1a, 3a, 4a, 15 + $M(CO)_5NCMe$ $\xrightarrow[EtOH]{80\,°C}$  (12)

R	Ph	Me	t-Bu	t-Bu	SPh
M	Cr	Cr	Cr	W	Cr
	19	**20**	**21**	**22**	**23**

lose bis gelbe kristalline, mäßig luftstabile Produkte, die in allen gängigen organischen Solventien löslich sind. Die Lage der CO-Valenzschwingungsfrequenzen und der ^{13}C-Resonanzen der Carbonylgruppen (Tabelle 2 und 3) weisen die Arsolene als recht gute Donoren, vergleichbar etwa mit Triphenylphosphan, aus [15]. An Tricarbonyl–Chelatphosphan-Komplexen von Molybdän und Wolfram läßt sich der Acetonitrilligand schon bei Raumtemperatur gegen Arsolen austauschen (Gl. (13)). Die Produkte sind wiederum schwach gelb

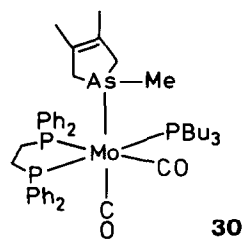
1a, 3a, 4a, 12 + $M(CO)_3(P\text{-}P)NCMe$ $\xrightarrow[CH_2Cl_2]{20\,°C}$ 

R	Ph	Me	Me	Me	t-Bu	H
M	Mo	Mo	Mo	W	Mo	Mo
P-P	dppe	dppe	dppm	dppe	dppe	dppe
	24	**25**	**26**	**27**	**28**	**29**

(13)

gefärbte luftstabile Feststoffe, die sich nur noch in Dichlormethan oder Chloroform einigermaßen gut lösen. Zwei etwa gleich intensive CO-Valenzschwingungsabsorptionen und die Äquivalenz der beiden Phosphorkerne in den ^{31}P-NMR-Spektren (Tabelle 2) belegen die faciale Geometrie dieser Komplexe. Den noch elektronenreicheren Dicarbonyl-Komplex **30** erhält man wiederum aus der entsprechenden Acetonitril-Vorstufe (Gl. (14)). Die Stellung der Liganden

3a + $Mo(CO)_2(dppe)(PBu_3)NCMe$ $\xrightarrow[MeCN]{50\,°C}$

 (14)

30

TABELLE 3. ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Daten der Arsolen-Komplexe (ohne Signale der Phosphanliganden)

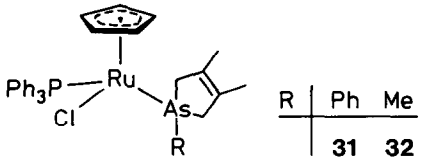
Verbindung	^{1}H-NMR				^{13}C-NMR						
	CH_2		CH_3	AsR	CH_2	CH_3	C(ol)	AsR		weitere Signale	
19 [a]	2.95 [b]		1.70	7.2–7.7	41.9	17.1	129.7	138.2	130.0	216.8	222.3 (CO)
								129.9	129.0		
20 [c]	1.75	2.29 [d]	1.22	0.68	40.9	17.3	129.9	12.6		217.4	223.1 (CO)
21 [c]	2.27	2.42 [d]	1.34	0.83	37.7	16.7	130.0	34.7	25.8	218.1	222.8 (CO)
22 [a]	2.77 [b]		1.70	1.10	38.8	17.0	130.0	33.9	26.1	197.2	199.9 (CO)
23 [a]	3.00 [b]		1.40	7.2–7.6	45.3	16.6	129.7	135.5	130.9	215.6	221.7 (CO)
								129.1	128.9		
24 [e]	2.10 [b]		1.35	[f]	41.4	17.5	[f]	[f]		220.8 [g]	222.4 [h] (CO)
25 [a]	1.52	2.24 [d]	1.35	0.20	40.1	17.3	129.4	10.7		[i]	
26 [c]	2.24	2.62 [d]	1.80	1.17	40.4	17.4	129.3	12.0		[i]	
27 [a]	1.63	2.22 [d]	1.43	0.35	39.8	17.0	129.3	10.5		211.5 [k]	214.0 [l] (CO)
28 [a]	1.80 [b]		1.30	0.90	37.3	17.4	129.9	34.6	26.3	[i]	
29 [a]	1.67	2.18 [d]	1.30	[f]	51.5	16.6	128.8			219.6 [m]	221.3 [n] (CO)
31 [a,o]	2.0–3.0		1.45	[f]	41.7 [p]	17.4	[f]	[f]		76.7 [p]	(Cp)
					34.8	17.2					
32 [a,q]	1.8–2.8		1.53	1.00	39.8 [r]	17.3	[f]	11.8 [r]		76.3 [p]	(Cp)
					37.9	17.2					
33 [e,s]	2.60 [b]		1.35	[f]	42.4	17.0	129.8	[f]		84.4	(Cp)
34 [a,t]	2.60 [b]		1.30	[f]	40.5	19.2	139.3	[f]		84.2	(Cp)
					36.7		123.7				
35 [a,u]	2.40	2.48 [d]	1.55	[v]	36.0	16.8	130.9			84.2	(Cp)

[a] $CDCl_3$. [b] AB-System nicht aufgelöst. [c] C_6D_6. [d] ^2J(H–H) = 16 Hz. [e] CD_2Cl_2. [f] Durch Signale des Phosphanliganden verdeckt. [g] t, 9 Hz. [h] dd, 29 Hz, 10 Hz. [i] CO-Signale zu schwach. [k] t, 7 Hz. [l] dd, 28 Hz, 7 Hz. [m] dd, 28 Hz, 10 Hz. [n] t, 8 Hz. [o] 4.20 (s, Cp). [p] d, 2 Hz. [q] 4.25 (s, Cp). [r] d, 1 Hz. [s] 4.30 (s, Cp). [t] 4.35 (s, Cp), 5.25 (m, =CH). [u] 4.50 (s, Cp). [v] AsH-Signal von CH_2-Signalen verdeckt.

am Molybdänatom ist spektroskopisch eindeutig zu belegen. Die Aufspaltung des PBu_3-Signals im ^{31}P-NMR-Spektrum zu einem Dublett von Dubletts mit zwei sehr unterschiedlichen Kopplungskonstanten zeigt, daß dieser Ligand sich in *trans*-Stellung zu einem der beiden Phosphoratome des Chelatphosphans befindet. Die Kopplung zwischen den beiden P-Atomen des Chelatphosphans ist sehr klein, da die beiden Beiträge ^2J(P–M–P) und ^3J(P–C–C–P) entgegengesetztes Vorzeichen besitzen und sich gegenseitig aufheben [16]. Die *cis*-Stellung der beiden CO-Liganden geht schließlich wiederum aus dem Infrarotspektrum hervor.

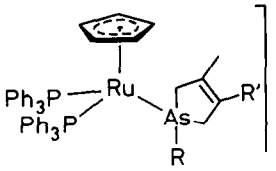
Die Ligandensubstitution an $CpRu(PPh_3)_2Cl$ läßt sich durch die Polarität des verwendeten Lösungsmittels steuern [17]. Dementsprechend erhält man in unpolaren Solventien die chiralen Neutralkomplexe **31** und **32** (Gl. (15)), in polarem Medium entstehen dagegen die ionischen Verbindungen **33–35** (Gl. (16)). **31**

1a, **3a** + $CpRu(PPh_3)_2Cl$ $\xrightarrow[\text{Toluol}]{110\ °C}$ (15)



R	Ph	Me
	31	**32**

1a, **1b**, **12** + $CpRu(PPh_3)_2Cl$ $\xrightarrow[\text{MeOH}]{60\ °C}$ NH_4PF_6 (16)



R	Ph	Ph	H
R'	Me	H	Me
	33	**34**	**35**

und **32** sind orangefarbene kristalline Produkte, die sich gut in aromatischen und chlorierten Kohlenwasserstoffen lösen. Die Salze **33–35** lösen sich nur noch in stark polaren Solventien wie Dichlormethan, Chloroform oder Aceton. Die Chiralität von **31** und **32** wird an deren ^{13}C-NMR-Spektren sichtbar (Tabelle 3), die für die diastereotopen CH_3- und CH_2-Gruppen des Arsolenrings getrennte Signale aufweisen. Das Auftreten kleiner Kopplungen ^3J(P–C) ist ein zusätzlicher Beleg für die in Gl. (15) gezeigte Konstitution der Produkte. Auch Komplex **34** ist chiral, diesmal bedingt durch die unsymmetrische Substitution des Arsolenrings. Dies führt zu diastereotopen Phosphorkernen, deren Verschiebungsdifferenz im ^{31}P-NMR-Spektrum aber sehr klein ist.

Die hier beschriebenen Ergebnisse zeigen, daß 3-Arsolene gut zugänglich sind und sich in ihrem chemi-

schen Verhalten eng an offenkettige bzw. gesättigte ringförmige Arsane anschließen. In der leicht verlaufenden oxidativen Spaltung offenbart sich eine erhöhte Reaktivität der As–C-Bindung, die wir in weiteren Untersuchungen gezielt nutzen wollen.

3. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Inertgas durchgeführt. Kieselgel (0.06–0.20 mm) wurde im Vakuum ausgeheizt und unter Stickstoff aufbewahrt. NMR-Spektren: JEOL PMX 60 (^{1}H), JEOL FX 90 Q (^{13}C, ^{31}P), chemische Verschiebungen in ppm gegen TMS bzw. 85% H_3PO_4. IR-Spektren: Perkin-Elmer 283, Bruker IFS 25. Folgende Ausgangssubstanzen wurden nach Literaturangaben erhalten: $PhAsCl_2$ [18a], $MeAsCl_2$ [18b], $^tBuAsCl_2$ [18c], $MgC_4H_6 \cdot 2THF$ [19], Cp_2Zr(Dien)-Komplexe [19,20], $M(CO)_5NCMe$ (M = Cr, W) [21], $M(CO)_3$(dppe)NCMe (M = Mo, W) [22], $Mo(CO)_3$(dppm)NCMe [23], $Mo(CO)_2$(dppe)(PBu_3)NCMe [24], $CpRu(PPh_3)_2Cl$ [25].

3.1. 1,2-Diphenyl-1,2,3,6-tetrahydro-1,2-diarsenin (2)

Zu einer Lösung von 2.76 g Natrium (120 mmol) in 200 ml flüssigem Ammoniak tropft man eine Lösung von 6.70 g $PhAsCl_2$ (30 mmol) in 30 ml Ether. Die tiefrote Lösung wird bei −70°C mit einer Lösung von 3.75 g *cis*-1,4-Dichlor-2-buten (30 mmol) in 20 ml Ether versetzt. Aus der nunmehr farblosen Reaktionsmischung läßt man das Ammoniak verdampfen, filtriert die ausgefallenen Salze ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Man nimmt das zurückbleibende Öl in wenig Petrolether auf, filtriert und kühlt auf −70°C ab. Dabei fällt ein farbloser Niederschlag aus, der rasch über eine gekühlte Fritte abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Das sehr luftempfindliche Produkt schmilzt unterhalb Raumtemperatur. Ausbeute 2.35 g (44%), farbloses Öl.

3.2. Spaltung von 2 mit Iod

Eine Lösung von 2.0 g **2** (5.6 mmol) in 20 ml Ether wurde tropfenweise mit einer Lösung von 1.42 g Iod (5.6 mmol) in 20 ml Ether versetzt. Eine nach 2 h entnommene Probe zeigte im ^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) ein Multiplett bei 5.4 ppm und ein AB-System bei 2.93/3.13 ppm (J(AB) = 10 Hz), die im Verlauf mehrerer Stunden zugunsten der Signale von **1c** abnahmen. Nach 24 h wurde von einem gelben Niederschlag abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Petrolether über Kieselgel chromatographiert. Die erste, farblose Fraktion wurde NMR-spektroskopisch als **1c** identifiziert, die zweite, schwach gelbe, durch IR- und DC-Vergleich als $PhAsI_2$.

3.3. 1-Phenyl-3-arsolen (1c)

Zu einer Lösung von 4.0 g $PhAsCl_2$ (18.0 mmol) in 50 ml ^{t}Butylmethylether gibt man bei 0°C langsam eine Suspension von 4.0 g $MgC_4H_6 \cdot 2THF$ (18.0 mmol) in 50 ml ^{t}Butylmethylether. Man läßt 24 h bei 20°C rühren, filtriert, und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Es verbleibt ein gelbes Öl, das mit Petrolether über Kieselgel chromatographiert wird. Aus der ersten Fraktion (DC-Kontrolle) erhält man das Produkt durch Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum. Ausbeute 0.32 g (9%), farbloses, sehr luftempfindliches Öl.

3.4. 3-Arsolene 1, 3, 4 aus Butendiyl–Zirkonocen-Komplexen

10.0 mmol Butendiyl–Zirkonocen-Komplex werden in 30 ml Hexan bei Raumtemperatur langsam mit einer Lösung von 10.0 mmol Chlorarsin in 20 ml Hexan versetzt. Nach 2 h (24 h für **4a,b**) wird das ausgefallene Cp_2ZrCl_2 abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Aus dem Rückstand erhält man die Arsolene durch Kugelrohrdestillation bei 0.1 mbar in Ausbeuten von 70–80%.

3.5. 1-Chlor-3,4-dimethyl-3-arsolen (5)

Eine Lösung von 18.1 g $AsCl_3$ (100 mmol) in 100 ml Hexan wird bei −15°C tropfenweise mit einer Lösung von 6.10 g 2,3-Dimethylbutendiylzirkonocen (20 mmol) in 50 ml THF versetzt. Man läßt 1 h bei 20°C rühren, filtriert ab und engt auf 50 ml ein. Auf Zusatz von 10 ml Dioxan und Kühlen auf −20°C fällt die Hauptmenge des überschüssigen $AsCl_3$ als Dioxan-Addukt aus. Man filtriert ab, engt ein und unterwirft den Rückstand einer Kugelrohrdestillation bei 0.1 mbar, wobei restliches $AsCl_3$ in die Kühlfalle der Vakuumanlage kondensiert. Ausbeute 1.22 g (32%), farbloses Öl.

3.6. Alkylierung von 1, 3, 4

Zu einer Lösung von 10.0 mmol Arsolen in 10 ml Ether gibt man 25.0 mmol Methyliodid und läßt 2 d bei Raumtemperatur stehen. Das ausgefallene Arsoniumsalz wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und aus Ethanol/Ether umgefällt.

6: Ausbeute 2.44 g (65%), farblose Kristalle, Schmp. 174°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 41.65; H, 4.85. $C_{13}H_{18}AsI$ ber.: C, 41.52; H, 4.82%.

7a: Ausbeute 2.57 g (82%), farblose Kristalle, Schmp. 162°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 30.69; H, 5.16. $C_8H_{16}AsI$ ber.: C, 30.16; H, 5.14%.

7b: Ausbeute 2.22 g (74%), farblose Kristalle, Schmp. 159°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 28.23; H, 4.66. $C_7H_{14}AsI$ ber.: C, 28.02; H, 4.70%.

8a: Ausbeute 3.13 g (88%), farblose Kristalle, Schmp. 181°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 37.40; H, 5.95. $C_{11}H_{22}AsI$ ber.: C, 37.10; H, 6.23%.

8b: Ausbeute 2.80 g (82%), farblose Kristalle, Schmp. 142°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 35.44; H, 6.22. $C_{10}H_{20}AsI$ ber.: C, 35.11; H, 5.89%.

3.7. Schwefelung von 3a, 4a

2.5 mmol Arsolen werden in 3 ml Toluol gelöst und zusammen mit 0.11 g Schwefel (3.5 mmol) 1 h in einem Druckschlenkrohr auf 120°C erhitzt. Man bringt anschließend das Gemisch auf eine Kieselgelsäule (2 cm ∅ ×50 cm) und eluiert das Produkt mit Aceton.

9: Ausbeute 93 mg (18%), farblose Kristalle, Schmp. 107°C. Anal. Gef.: C, 40.86; H, 6.52. $C_7H_{15}AsS$ ber.: C, 41.18; H, 6.42%.

10: Ausbeute 390 mg (63%), gelbes Öl.

3.8. Reaktion von 1a mit Sulfurylchlorid

Eine Lösung von 0.23 g **1a** (1.0 mmol) in 5 ml Benzol wurde bei ungefähr 5°C mit einer Lösung von 0.14 g SO_2Cl_2 (1.0 mmol) versetzt. Ein sofort aufgenommenes ^{1}H-NMR-Spektrum zeigte neben den Signalen von noch unumgesetztem **1a** Peaks bei 1.93, 5.00 und 5.10 ppm, die von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien herrühren (identifiziert durch Zusatz einer authentischen Probe).

3.9. Bromierung von 1a, 3a

Eine Lösung von 3.0 mmol Arsolen in 20 ml Chloroform wurde bei −15°C tropfenweise mit 30 ml einer 0.2 M Lösung von Br_2 in Chloroform versetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde das zurückbleibende Öl in einer Kugelrohrapparatur bei 1 mbar fraktionierend destilliert. Neben $PhAsBr_2$ (schwerer flüchtige Komponente, ^{1}H-NMR (CH_2Cl_2): 7.3–8.1 (m)) bzw. $MeAsBr_2$ (leichter flüchtige Komponente, ^{1}H-NMR ($CHCl_3$): 2.60 (s)) wurde ein 2:1-Gemisch von *trans*- und *cis*-1,4-Dibrom-2,3-dimethylbutadien erhalten, das durch NMR-Vergleich mit einer authentischen Probe [26] identifiziert wurde (*trans*: ^{1}H-NMR (CH_2Cl_2): 3.93 (s, CH_2Br); 1.76 (s, CH_3); *cis*: ^{1}H-NMR (CH_2Cl_2): 4.00 (s, CH_2Br); 1.73 (s, CH_3)).

3.10. Umsetzung von 5 mit MeLi bzw. ^{t}BuMgCl

Eine Lösung von 0.50 g **5** (2.6 mmol) in 20 ml Diethylether wird bei −70°C mit einer äquimolaren Menge des Metallreagenz in 10 ml Diethylether versetzt. Man läßt noch 2 h bei 20°C rühren, filtriert, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und reinigt das Produkt durch Umkondensieren bei 0.01 mbar in eine gekühlte Vorlage.

3a: Ausbeute 0.30 g (68%), farbloses Öl.

4a: Ausbeute 0.41 g (73%), farbloses Öl.

3.11. 1-Iod-3,4-dimethyl-3-arsolen (11).

Zu einer Lösung von 0.60 g **5** (3.1 mmol) in 30 ml Aceton gibt man 0.50 g NaI (3.3 mmol) und läßt 1 h bei 20°C rühren. Dann engt man auf 2 ml ein, gibt 20 ml Hexan zu, filtriert die Salze ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, wobei spektroskopisch reines **11** zurückbleibt. Ausbeute 0.58 g (66%), gelbliches Öl.

3.12. 3,4-Dimethyl-3-arsolen (12)

Zu einer Suspension von 0.27 g $LiAlH_4$ (7.0 mmol) in 40 ml Diethylether tropft man bei 0°C eine Lösung von 0.96 g **5** (5.0 mmol) in 20 ml Diethylether und läßt 30 min rühren. Anschließend wird vorsichtig mit 20 ml Wasser hydrolysiert, die Etherphase abgetrennt, mit $CaCl_2$ getrocknet und das Produkt durch Umkondensieren in eine gekühlte Vorlage isoliert. Ausbeute 0.55 g (70%), farblose, sehr luftempfindliche Flüssigkeit.

3.13. 3,3',4,4'-Tetramethyl-1,1'-bis(3-arsolenyl) (13)

Zu einer Lösung von 35 mg Natrium (1.5 mmol) in 100 ml flüssigem Ammoniak wird bei −70°C eine Lösung von 0.29 g **5** (1.5 mmol) in 30 ml Diethylether getropft. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur erwärmen, extrahiert den Rückstand mit 20 ml Petrolether und chromatographiert über Kieselgel. Ausbeute 0.16 g (68%), farbloser Feststoff. MS (70 eV): 314 (29%, M^+); 299 (40%, M^+-CH_3); 232 (4%, $M^+-C_6H_{10}$); 157 (100%, $C_6H_{10}As$); 150 (5%, As_2^+).

3.14. 3,3',4,4'-Tetramethyl-1,1'-bis(3-arsolenyl)sulfid (14)

Eine Lösung von 50 mg **13** (0.16 mmol) in 10 ml Benzol wird mit 5.1 mg Schwefel (0.16 mmol) versetzt und 24 h bei 20°C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt das Produkt in spektroskopisch reiner Form zurück. Ausbeute 50 mg (90%), farbloses Öl.

3.15. 1-Phenylthio-3,4-dimethyl-3-arsolen (15)

Zu einer Lösung von 0.14 g Thiophenol (1.30 mmol) und 0.13 g Triethylamin (1.30 mmol) in 30 ml Diethylether tropft man eine Lösung von 0.25 g **5** (1.30 mmol) in 10 ml Diethylether. Nach 2 h bei 20°C filtriert man ab, engt die Lösung ein und chromatographiert mit Petrolether über Kieselgel. Ausbeute 0.24 g (70%), farbloses Öl.

3.16. 1-Methoxy-3,4-dimethyl-3-arsolen (16)

Man löst 85 mg Natrium (3.7 mmol) in 30 ml Methanol und gibt dazu 0.71 g **5** (3.7 mmol), gelöst in 10 ml Methanol. Man läßt 30 min bei 20°C rühren, zieht das Lösungsmittel ab und extrahiert den Rückstand mit 20 ml Pentan. Der Extrakt wird im Vakuum eingeengt

und das Produkt durch Umkondensieren bei 0.01 mbar in eine gekühlte Vorlage gereinigt. Ausbeute 0.45 g (65%), farbloses Öl.

3.17. 3,3',4,4'-Tetramethyl-1,1'-bis(3-arsolenyl)oxid (17)

Eine Lösung von 0.50 g **5** (2.6 mmol) und 0.50 g KOH (8.9 mmol) in 15 ml Ethanol und 3 ml Wasser wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird die Mischung im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand mit 10 ml Diethylether extrahiert. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und unterwirft den Rückstand einer Kugelrohrdestillation bei 0.01 mbar. Ausbeute 0.34 g (80%), farbloses Öl.

3.18. 1-Dimethylamino-3,4-dimethyl-3-arsolen (18)

Eine Lösung von 0.45 Dimethylamin (10.0 mmol) in 30 ml Diethylether wird bei 0°C mit einer Lösung von 0.50 g **5** (2.6 mmol) in 10 ml Diethylether versetzt und 2 h gerührt. Man filtriert ab, entfernt Lösungsmittel und überschüssiges Amin im Vakuum und kondensiert das Produkt bei 0.01 mbar in eine gekühlte Vorlage. Ausbeute 0.44 g (85%), farbloses Öl.

3.19. Hydrolyse von 18

Eine Lösung von 0.44 g **18** (2.2 mmol) in 10 ml Diethylether wird mit 1 ml Natronlauge (20%) versetzt und 30 min gerührt. Man trennt die Etherphase ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, dabei bleibt spektroskopisch reines **17** zurück. Ausbeute 0.33 g (91%), farbloses Öl, laut ^{1}H- und ^{13}C-NMR identisch mit dem durch Hydrolyse von **5** gewonnenen Produkt.

3.20. Arsolen-pentacarbonylchrom- und -wolfram-Komplexe 19–23

Eine Lösung von 2.0 mmol $M(CO)_5NCMe$ und 2.0 mmol Arsolen in 20 ml Ethanol wird 10 min unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert über Celite ab, engt auf 2 ml ein und kühlt auf −20°C ab. Die ausgefallenen Kristalle werden abfiltriert, mit wenig kaltem Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

19: Ausbeute 0.56 g (66%), farblose Kristalle, Schmp. 84°C. Anal. Gef.: C, 48.27; H, 3.56. $C_{17}H_{15}AsCrO_5$ ber.: C, 47.91; H, 3.55%.

20: Ausbeute 0.55 g (76%), gelbe Kristalle, Schmp. 66°C. Anal. Gef.: C, 40.18; H, 4.03. $C_{12}H_{13}AsCrO_5$ ber.: C, 39.58; H, 3.60%.

21: Ausbeute 0.71 g (88%), grünlich-gelbe Kristalle, Schmp. 80°C. Anal. Gef.: C, 44.58; H, 4.52. $C_{15}H_{19}AsCrO_5$ ber.: C, 44.35, H, 4.71%. MS (70 eV) 406 (16%, M^+); 378 (2%, M^+–CO); 350 (6%, M^+–2 CO); 322 (11%, M^+–3 CO); 294 (26%, M^+–4 CO); 266 (100%, M^+–5 CO); 210 (57%, M^+–5 CO–$Me_2C{=}CH_2$); 157 (40%, $C_6H_{10}As$).

22: Ausbeute 0.78 g (73%), gelbe Kristalle, Schmp. 77°C. Anal. Gef.: C, 33.34; H, 3.46. $C_{15}H_{19}AsO_5W$ ber.: C, 33.48; H, 3.56%.

23: Ausbeute 0.62 g (68%), gelbe Kristalle, Schmp. 48°C. Anal. Gef.: C, 44.47; H, 3.34. $C_{17}H_{15}AsCrO_5S$ ber.: C, 44.56; H, 3.30%.

3.21. Arsolen-tricarbonylmolybdän- und -wolfram-Komplexe 24–29

Eine Lösung von 1.0 mmol $M(CO)_3$ (P–P) NCMe und 1.0 mmol Arsolen in 30 ml Dichlormethan wird 24 h bei 20°C stehen gelassen. Anschließend wird über Celite filtriert, das Filtrat auf 5 ml eingeengt und das Produkt mit 20 ml Petrolether gefällt. Zur weiteren Reinigung wird aus Dichlormethan/Diethylether umkristallisiert.

24: Ausbeute 0.50 g (61%), gelbes Kristallpulver, Schmp. 90°C. Anal. Gef.: C, 60.39; H, 4.80. $C_{41}H_{39}AsMoO_3P_2$ ber.: C, 60.60; H, 4.84%.

25: Ausbeute 0.58 g (77%), blaßgelbes Kristallpulver, Schmp. 175°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 57.37; H, 4.94. $C_{36}H_{37}AsMoO_3P_2$ ber.: C, 57.61; H, 4.97%.

26: Ausbeute 0.49 g (66%), gelbes Kristallpulver, Schmp. 186°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 57.35; H, 4.97. $C_{35}H_{35}AsMoO_3P_2$ ber.: C, 57.08; H, 4.79%.

27: Ausbeute 0.32 g (38%), gelbes Kristallpulver, Schmp. 89°C. Anal. Gef.: C, 51.26; H, 4.57. $C_{36}H_{37}AsO_3P_2W$ ber.: C, 51.57; H, 4.45%.

28: Ausbeute 0.63 g (80%), blaßgelbe Kristalle, Schmp. 170°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 58.86; H, 5.15. $C_{39}H_{43}AsMoO_3P_2$ ber.: C, 59.10; H, 5.47%.

29: Ausbeute 0.42 g (57%), gelbes Kristallpulver, Schmp. 153°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 57.24; H, 4.85. $C_{35}H_{35}AsMoO_3P_2$ ber.: C, 57.08; H, 4.79%.

3.22. 1,3,4-Trimethyl-3-arsolen-tributylphosphan-dicarbonyl-1,2-bis(diphenylphosphino)ethan-molybdän (30)

Zu einer Suspension von 1.60 g $Mo(CO)_2$(dppe)(PBu_3) NCMe (2.0 mmol) in 40 ml Acetonitril gibt man 0.34 g (2.0 mmol) **3a** und läßt 2 h bei 50°C rühren. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das zurückbleibende gelbe Öl in 50 ml warmem Petrolether gelöst. Man filtriert, engt auf 5 ml ein, setzt 20 ml Ethanol zu und kühlt auf −20°C ab. Das dabei ausfallende Produkt wird abfiltriert, mit wenig Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1.44 g (78%), gelbes Kristallpulver, Schmp. 57°C. Anal. Gef.: C, 61.28; H, 6.77. $C_{47}H_{64}AsMoO_2P_3$ ber.: C, 61.04; H, 6.98%.

3.23. Arsolen-chloro-cyclopentadienyl-triphenylphosphan-ruthenium-Komplexe 31, 32

Eine Lösung von 0.39 g $CpRu(PPh_3)_2Cl$ (0.54 mmol) in 50 ml Toluol wird mit 1.0 mmol Arsolen versetzt

und 20 h unter Rückfluß erhitzt. Man engt im Vakuum zur Trockne ein und gibt den in Dichlormethan gelösten Rückstand auf eine Kieselgelsäule. Mit Dichlormethan wird zunächst das Triphenylphosphan eluiert und danach mit Aceton das Produkt, das aus Ethanol umkristallisiert wird.

31: Ausbeute 0.26 g (70%), orangefarbenes Kristallpulver, Schmp. 125°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 60.36; H, 5.03. $C_{35}H_{35}AsClPRu$ ber.: C, 60.22; H, 5.05%.

32: Ausbeute 0.16 g (46%), orangefarbenes Kristallpulver, Schmp. 150°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 56.93; H, 5.18. $C_{30}H_{33}AsClPRu$ ber.: C, 56.65; H, 5.23%.

3.24. Arsolen-cyclopentadienyl-bis(triphenylphosphan) ruthenium-hexafluorophosphat-Komplexe 33–35

Eine Lösung von 0.49 g $CpRu(PPh_3)_2Cl$ (0.68 mmol) und 0.11 g NH_4PF_6 (0.68 mmol) in 50 ml Methanol wird mit 0.68 mmol Arsolen versetzt und 2 h bei 60°C gerührt. Man filtriert ab, engt auf 5 ml ein und kühlt auf −20°C, dabei kristallisiert das Produkt aus. Zur weiteren Reinigung wird aus Ethanol umkristallisiert.

33: Ausbeute 0.63 g (87%), gelbes Kristallpulver, Schmp. 190°C. Anal. Gef.: C, 59.59; H, 4.69. $C_{53}H_{50}AsF_6P_3Ru$ ber.: C, 59.50; H, 4.71%.

34: Ausbeute 0.62 g (86%), gelbes Kristallpulver, Schmp. 145°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 58.95; H, 4.88. $C_{52}H_{48}AsF_6P_3Ru$ ber.: C, 59.15; H, 4.58%.

35: Ausbeute 0.40 g (59%), orangefarbenes Kristallpulver, Schmp. 130°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 56.66; H, 4.83. $C_{47}H_{46}AsF_6P_3Ru$ ber.: C, 56.80; H, 4.67%.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie finanziell gefördert. Den Firmen BASF AG und Degussa AG danken wir für wertvolle Chemikalienspenden.

Literatur

1 W.A. Schenk und M. Stubbe, *J. Organomet. Chem., 450* (1993) C4.
2 D.L. Boger und S.M. Weinreb, *Hetero-Diels-Alder Methodology in Organic Synthesis*, Academic Press, NY, 1987.
3 G. Thiollet und F. Mathey, *Tetrahedron Lett., 34* (1979) 3157.
4 F.G. Mann, *The Heterocyclic Derivatives of Phosphorus, Arsenic, and Antimony*, 2. Aufl., Wiley, NY, 1970, S. 359.
5 M.E. O'Neill und K. Wade, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. I, Pergamon, Oxford, 1982, S. 1.
6 A.J. Ashe III, S. Mahmoud, C. Elschenbroich und M. Wünsch, *Angew. Chem., 99* (1987) 249; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 26* (1987) 229.
7 U. Schmidt, I. Boie, C. Osterroth, R. Schröer und H.F. Grützmacher, *Chem. Ber., 101* (1968) 1381.
8 I. Jibril, L.R. Frank, L. Zsolnai, K. Evertz und G. Huttner, *J. Organomet. Chem., 393* (1990) 213;
G. Huttner und I. Jibril, *Angew. Chem., 96* (1984) 709; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 23* (1984) 740.
9 (a) S. Samaan, in H. Kropf (Hrsg.), *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. XIII/8, Thieme, Stuttgart, 1978, (a) S. 33; (b) S. 253; (c) S. 272; (d) A. Schulze, S. Samaan und L. Horner, *Phosphorus, 5* (1975) 265.
10 (a) W.A. Schenk und E. Voß, *J. Organomet. Chem., 396* (1990) C8; (b) Das zu **1a** analoge Phospholen wurde ebenfalls auf diesem Wege erhalten: P.J. Fagan und W.A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc., 110* (1988) 2310.
11 T.V. Zykova, G.Kh. Kamai, B.D. Chernokal'skii, R.A. Salakhutdinov und B.E. Abalonin, *Zh. Obshch. Khim., 41* (1971) 1508.
12 (a) T. Birchall und W.L. Jolly, *Inorg. Chem., 5* (1966) 2177; (b) W.R. Cullen und W.R. Leeder, *Can. J. Chem., 47* (1969) 2137.
13 C.A. McAuliffe, *Transition Metal Complexes of Phosphorus, Arsenic, and Antimony Ligands*, Macmillan, London, 1973.
14 (a) W.A. Schenk, *Angew. Chem., 99* (1987) 101; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 26* (1987) 98; (b) W.A. Schenk, U. Karl, M.R. Horn und S. Müssig, *Z. Naturforsch., Teil B, 45* (1990) 239.
15 W. Buchner und W.A. Schenk, *Inorg. Chem., 23* (1984) 132, und dort zitierte Literatur.
16 (a) S.O. Grim, R.C. Barth, J.D. Mitchell und J. del Gaudio, *Inorg. Chem., 16* (1977) 1776; (b) G.T. Andrews, I.J. Colquhoun und W. McFarlane, *Polyhedron, 2* (1983) 783.
17 S.G. Davies, J.P. McNally und A.J. Smallridge, *Adv. Organomet. Chem., 30* (1990) 1.
18 (a) R.L. Barker, *J. Soc. Chem. Ind., 68* (1949) 289; (b) C.K. Banks, J.F. Morgan, R.L. Clark, E.B. Hatlelid, F.H. Kahler, H.W. Paxton, E.J. Cagoe, R.J. Andres, B. Elpern, R.F. Coles, J. Lawhead und C.S. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc., 69* (1947) 927; (c) A. Tzschach und W. Deylig, *Z. Anorg. Allg. Chem., 336* (1965) 36.
19 H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Mashima, K. Nagasuna, K. Lee und A. Nakamura, *Organometallics, 1* (1982) 388.
20 (a) J.J. Eisch und R.B. King, *Organometallic Syntheses*, Vol. 1, Academic Press, NY, 1961, S. 75; (b) E. Negishi, F.E. Cederbaum und T. Takahashi, *Tetrahedron Lett., 27* (1987) 2788; (c) G. Erker, J. Wicher, K. Engel und C. Krüger, *Chem. Ber., 115* (1982) 3300.
21 W.A. Schenk, *J. Organomet. Chem., 179* (1979) 253.
22 W.A. Schenk und F.E. Baumann, *J. Organomet. Chem., 256* (1983) 261.
23 W.A. Schenk und G.H.J. Hilpert, *Chem. Ber., 122* (1989) 1623.
24 H. tom Dieck und H. Friedel, *J. Organomet. Chem., 14* (1968) 375.
25 M.I. Bruce, C. Hameister, A.G. Swincer und R.C. Wallis, *Inorg. Synth., 21* (1982) 78.
26 E.Z. Said und A.E. Tipping, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I,* (1972) 1399.