

Artikel

## Derivate von arsensubstituierten Phosphorchalkogeniden

R. Blachnik\* und A. Neto

Osnabrück, Universität Osnabrück, Institut für Chemie – Anorganische Chemie I

Bei der Redaktion eingegangen am 25. November 1996.

Professor Welf Bronger zum 65. Geburtstag gewidmet

**Inhaltsübersicht.** Nach der Reaktion von  $As_nP_{4-n}E_3$  ( $E = S; Se; n = 0-4$ ) Gemischen mit  $I_2$  in der Schmelze oder mit  $I_2$ ,  $PI_3$  oder N-Iodosuccinimid in  $CS_2$ -Lösungen konnten durch  $^{31}P$ -NMR-Spektroskopie Abbauprodukte wie Phosphorsul-

fide, aber auch Derivate des Edukts, nämlich  $\alpha$ - $AsP_3S_3I_2$ ,  $\alpha$ - $AsP_3Se_3I_2$  und  $\beta$ - $AsP_3S_3I_2$ , letzteres mit drei Isomeren, identifiziert werden. Bei der Reaktion von  $CHI_3$  mit  $As_nP_{4-n}S_3$  entstanden zwei Isomere von  $\beta$ - $AsP_3S_3(CHI_2)I$ .

## Derivatives of Arsenic Substituted Phosphorus Chalcogenides

**Abstract.**  $\alpha$ - $AsP_3S_3I_2$ ,  $\alpha$ - $AsP_3Se_3I_2$ , and three isomers of  $\beta$ - $AsP_3S_3I_2$  were observed besides several phosphorus sulfides by  $^{31}P$  NMR spectroscopy after the reaction of  $As_nP_{4-n}E_3$  ( $E = S; Se; n = 0-4$ ) with  $I_2$  in the melt or with  $I_2$ ,  $PI_3$ , and N-iodosuccinimid in  $CS_2$  solutions. The reaction of  $As_nP_{4-n}S_3$

with  $CHI_3$  in  $CS_2$  solution yielded two isomers of  $\beta$ - $AsP_3S_3(CHI_2)I$ .

**Keywords:**  $^{31}P$  NMR; triphospha arsena trichalcogena diiodide; triphospha arsena trithia diiodomethyl iodide

### Einleitung

Ausgehend vom tetraedrisch gebauten  $P_4$  lassen sich durch Insertion eines Chalkogens in die P–P-Bindungen und/oder durch Hinzufügen exoständiger Chalkogenatome binäre Phosphor–Chalkogen-Moleküle darstellen. In der Vergangenheit wurden an einer von diesen Verbindungen,  $P_4E_3$  ( $E = S, Se; n = 0-4$ ), endocyclische Substitutionen der Phosphoratome durch Arsen durchgeführt, die zu den Verbindungen  $As_nP_{4-n}E_3$  führten [1, 2]. Trotz des leichten Zugangs zu Derivaten von  $P_4E_3$  ist es bisher nicht gelungen, solche von  $As_nP_{4-n}E_3$  zu erhalten. In dieser Arbeit wird ein Weg zu diesen Verbindungen beschrieben.

### Ergebnisse und Diskussion

In Analogie zu den Reaktionen von  $P_4E_3$  wurden Edukte der Zusammensetzung  $AsP_3E_3$  ( $E = S$  oder

\* Korrespondenzadresse:

Prof. Dr. Roger Blachnik  
Universität Osnabrück  
Institut für Chemie  
Anorganische Chemie I  
Barbarastraße 7  
D-49069 Osnabrück

Se) im festen Zustand mit  $I_2$  oder in  $CS_2$ -Lösung mit  $I_2$ , N-Iodosuccinimid,  $PI_3$  oder Triiodmethan umgesetzt. Die Reaktionslösungen enthielten, wie zu erwarten, mehrere Produkte (Tabelle 1). Die Identifizierung neuer Verbindungen war schwierig, weil die Edukte aus Gemischen aller denkbaren  $As_nP_{4-n}E_3$  Moleküle bestanden, so „ $AsP_3S_3$ “ aus 76,7 Mol-%  $P_4S_3$ , 12,5 Mol-%  $AsP_3S_3$  und 10,8 Mol-%  $As_2P_2S_3$ . Es bildete sich daher stets eine Vielfalt von Produkten. Darüber hinaus fällt die Menge der  $^{31}P$ -NMR-Werte, mit deren Hilfe die Molekülstruktur aufgeklärt werden kann, mit der Anzahl der Phosphoratome im Produkt. Aus diesem Grund konnten nur solche Verbindungen in den Reaktionslösungen zweifelsfrei identifiziert werden, die mindestens drei Phosphoratome enthielten. Neben diesen Produkten wurden auch Moleküle beobachtet, die zwei Phosphoratome enthielten. Ihre Struktur konnte allein aus den  $^{31}P$ -NMR-Daten nicht bestimmt werden und sie werden deshalb im folgenden nicht behandelt, sondern nur in Tabelle 2 aufgelistet.

Bei Umsetzungen der ternären Edukte mit elementarem Iod in der Schmelze [Reaktionen 1, 4, 5 (Tabelle 1)] entstanden zwei neue Substanzen, deren  $^{31}P$ -NMR-Parameter in Tabelle 3 wiedergegeben sind. Abb. 1 a zeigt ihre Struktur. Unter Berücksichtigung

des Spinsystems wurden für sie die Zusammensetzungen  $\text{AsP}_3\text{Se}_3\text{I}_2$  bzw.  $\text{AsP}_3\text{S}_3\text{I}_2$  und die Struktur von  $\alpha\text{-P}_4\text{E}_3\text{I}_2$  angenommen, bei der eine Phosphor-Iod-Gruppe durch eine Arsen-Iod-Einheit ausgetauscht

**Tabelle 1** Übersicht über die in den  $\text{CS}_2$ -Lösungen beobachteten Produkte

Edukte	Produkte
1 $\text{AsP}_3\text{Se}_3\text{I}_2$ Schmelze	$\alpha\text{-AsP}_3\text{Se}_3\text{I}_2$ (1 a), $\alpha\text{-P}_4\text{Se}_3\text{I}_2$ Folgeprodukte: $\alpha\text{-P}_4\text{S}_n\text{Se}_2\text{I}_2$ , $\alpha\text{-P}_4\text{SSe}_2$ , nicht identifizierte Verbindungen
2 $\text{AsP}_3\text{Se}_3 + \text{I}_2$ in Lösung	$\alpha\text{-AsP}_3\text{Se}_3\text{I}_2$ (1 a), $\alpha\text{-P}_4\text{Se}_3\text{I}_2$ , $\beta\text{-P}_4\text{Se}_3\text{I}_2$ Folgeprodukt: $\alpha\text{-P}_4\text{SSe}_2$ , nicht identifizierte Verbindungen
3 $\text{AsP}_3\text{Se}_3 + \text{CHI}_3$ in Lösung	$\beta\text{-P}_4\text{Se}_3(\text{I})\text{CHI}_2$ , Folgeprodukt: $\text{P}_4\text{SSe}_2$ , nicht identifizierte Verbindungen
4 $\text{AsP}_3\text{S}_3\text{I}_2$ Schmelze	$\alpha\text{-AsP}_3\text{S}_3\text{I}_2$ (1 a), $\alpha\text{-P}_4\text{S}_5$ , $\beta\text{-P}_4\text{S}_5$ , $\beta\text{-P}_4\text{S}_6$ , $\text{P}_4\text{S}_7$ , nicht identifizierte Ver- bindungen
5 $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_3\text{I}_2$ Schmelze	$\alpha\text{-AsP}_3\text{S}_3\text{I}_2$ (1 a), $\alpha\text{-As}_{4-n}\text{P}_n\text{S}_4$ ( $n = 0-4$ ), $\alpha\text{-P}_4\text{S}_5$ , $\beta\text{-P}_4\text{S}_5$ , $\beta\text{-P}_4\text{S}_6$ , $\text{P}_4\text{S}_7$ , nicht identifizierte Ver- bindungen
6 $\text{AsP}_3\text{S}_3 + \text{I}_2$ in Lösung	$\beta\text{-AsP}_3\text{S}_3\text{I}_2$ (1 b), $\beta\text{-P}_4\text{S}_3\text{I}_2$ , $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3\text{I}_2$ , $\alpha\text{-P}_4\text{S}_4$ , $\beta\text{-P}_4\text{S}_4$ , $\alpha\text{-P}_4\text{S}_5$ , $\beta\text{-P}_4\text{S}_5$ , $\alpha\text{-P}_4\text{S}_6$ , $\beta\text{-P}_4\text{S}_6$ , $\text{P}_4\text{S}_7(\text{II})$ , nicht identifizierte Verbindungen
7 $\text{AsP}_3\text{S}_3 + \text{CHI}_3$ in Lösung	$\beta\text{-P}_4\text{S}_3\text{I}_2$ , $\beta\text{-P}_4\text{S}_3(\text{I})\text{CHI}_2$ , $\beta\text{-AsP}_3\text{S}_3\text{I}_2$ (1 b), $\beta\text{-AsP}_3\text{S}_3(\text{I})\text{CHI}_2$ (1 e), $\beta\text{-AsP}_3\text{S}_3(\text{I})\text{CHI}_2$ (1 f), $\alpha\text{-P}_4\text{S}_5$ , $\beta\text{-P}_4\text{S}_6$ , $\text{P}_4\text{S}_7$ , $\text{P}_4\text{S}_7(\text{II})$ , nicht identifizierte Verbindungen
8 $\text{AsP}_3\text{S}_3$ + N-Iodsuccin- imid in Lösung	$\beta\text{-AsP}_3\text{S}_3\text{I}_2$ (1 b), $\beta\text{-AsP}_3\text{S}_3\text{I}_2$ (1 c), $\beta\text{-AsP}_3\text{S}_3\text{I}_2$ (1 d), $\alpha\text{-As}_{4-n}\text{P}_n\text{S}_4$ ( $n = 0-4$ ), $\text{PI}_3$ , nicht identifizierte Verbindungen
9 $\text{AsP}_3\text{S}_3 + \text{PI}_3$ in Lösung	$\beta\text{-AsP}_3\text{S}_3\text{I}_2$ (1 a)

worden ist. Die Brückenkopf-Phosphoratome  $\text{P}_A$  und  $\text{P}_C$  in  $\alpha\text{-AsP}_3\text{S}_3\text{I}_2$  besaßen nahezu gleiche chemische Verschiebungen, so daß das Spektrum dieser Verbindung höherer Ordnung war und nur iterativ durch Anpassung der Startparameter gelöst werden konnte.

Die Struktur ergab sich aus dem Vergleich der chemischen Verschiebungen und der Kopplungskonstanten mit den Daten von  $\alpha\text{-P}_4\text{Se}_3\text{I}_2$  und  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3\text{I}_2$ : Geht man von  $\alpha\text{-P}_4\text{E}_3\text{I}_2$  aus, so führt der Einbau des größeren Arsenatoms in Position D (Abb. 1 a) zu einer Aufweitung des Sechsrings  $\text{P}_A\text{-P}_B\text{-E}_b\text{-P}_C\text{-As}_D\text{-E}_c$ , was sich in einer Vergrößerung der Brückenkopplungskonstanten  ${}^2J_{AC}$  bemerkbar macht. Ein ähnlicher Effekt wurde beobachtet, wenn Schwefel in  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3\text{I}_2$  durch Selen ersetzt wird [6]. Die Kopplungskonstanten  ${}^1J_{AB}$  in  $\alpha\text{-AsP}_3\text{E}_3\text{I}_2$  sind negativer als die entsprechenden Kopplungskonstanten in  $\alpha\text{-P}_4\text{E}_3\text{I}_2$ , insbesondere die Kopplungskonstante von  $\alpha\text{-AsP}_3\text{S}_3\text{I}_2$  mit  $-300,6$  Hz. Ähnliche Werte wurden bisher bei  $\text{P}_4\text{E}_3$ -Derivaten nur mit stark elektronenziehenden Substituenten, wie Alkoholaten und Carboxylaten oder bei Aminen [7-9], gefunden. Die Kopplungskonstanten  ${}^2J_{BC}$  werden dagegen vom Einbau von Arsen kaum beeinflusst. Verglichen mit den Werten von  $\alpha\text{-P}_4\text{Se}_3\text{I}_2$  werden die Resonanzfrequenzen der Phosphorkerne im Selenid durch Arsen zu tiefem Feld verschoben. Im Sulfid wird nur die Resonanzfrequenz des dem Arsen gegenüberliegenden, iodtragenden Phosphorkerns zu tiefem Feld verschoben, während die Frequenzen der beiden anderen Phosphoratome zu hohem Feld wandern.

In einigen Reaktionslösungen (Reaktionen 6-8, Tabelle 1) wurden  $\beta$ -Isomere [(1 b-1 d) in Abb. 1] beobachtet. Ihre Identifizierung wurde durch den Vergleich ihrer  ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Parameter (Tabelle 3) mit den Werten von  $\beta\text{-P}_4\text{S}_3\text{I}_{\text{exo}}\text{I}_{\text{exo}}$  und  $\beta\text{-P}_4\text{S}_3\text{I}_{\text{exo}}\text{I}_{\text{endo}}$  [5] möglich, allerdings treten bei der Arsenverbindung drei Isomere auf. Die chemischen Verschiebungen des apikalen Phosphoratoms  $\text{P}_C$  und des direkt benachbarten Phosphoratoms  $\text{P}_A$  von  $\beta\text{-AsP}_3\text{S}_3\text{I}_{\text{exo}}\text{I}_{\text{exo}}$  (1 b) verändern sich durch den Einbau von Arsen in Position D gegenüber den entsprechenden Werten in  $\beta\text{-P}_4\text{S}_3\text{I}_2$  kaum.

**Tabelle 2**  ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Daten nicht identifizierter Reaktionsprodukte mit zwei Phosphoratomen

Chemische Verschiebungen [ppm]

Reaktion	1	5,8		7			
$\delta\text{P}_A$	132,0	146,35	124,45	142,40	144,70	130,90	134,53
$\delta\text{P}_B$	144,0	193,44	185,90	148,04	188,85	201,89	183,03

Kopplungskonstanten [Hz]

${}^1J_{AB}$	-244,6(3)	108,7(0)	103,8(3)	-249,4(5)	103,0(0)	91,6(0)	98,2(0)
${}^3J_{\text{PA-H}}$					3,8(0)	2,9(0)	6,7(0)
RMS	0,24	0	0,13	0,24	0	0	0

**Tabelle 3**  $^{31}\text{P}$ -Kernresonanzparameter von  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{AsP}_3\text{E}_3\text{I}_2$  im Vergleich zu entsprechenden Tetraphosphorverbindungen

Chemische Verschiebungen [ppm]

		$\delta\text{P}_A$	$\delta\text{P}_B$	$\delta\text{P}_C$	$\delta\text{P}_D$
$\alpha$ - $\text{AsP}_3\text{Se}_3\text{I}_3$	(1a)	112,10	133,99	107,93	–
$\alpha$ - $\text{P}_4\text{Se}_3\text{I}_2$ [3]		105,25	126,15	105,25	126,15
$\alpha$ - $\text{AsP}_3\text{S}_3\text{I}_2$	(1a)	124,27	136,02	123,09	–
$\alpha$ - $\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2$ [4]		128,72	125,06	128,72	125,06
$\beta$ - $\text{AsP}_3\text{S}_3\text{I}_{\text{exo}}\text{I}_{\text{exo}}$	(1b)	148,34	100,99	194,50	–
$\beta$ - $\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_{\text{exo}}\text{I}_{\text{exo}}$ [3]		151,34	93,76	195,99	93,76
$\beta$ - $\text{AsP}_3\text{S}_3\text{I}_{\text{exo}}\text{I}_{\text{endo}}$	(1c)	129,88	148,41	195,98	–
	(1d)	121,13	–	188,01	160,41
$\beta$ - $\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_{\text{exo}}\text{I}_{\text{endo}}$ [5]		124,02	147,85	196,07	144,93

Kopplungskonstanten [Hz]

		$^1\text{J}_{AB}$	$^2\text{J}_{AC}$	$^2\text{J}_{AD}$	$^2\text{J}_{BC}$	$^3\text{J}_{BD}$	$^1\text{J}_{CD}$	RMS
$\alpha$ - $\text{AsP}_3\text{Se}_3\text{I}_2$	(1a)	-249,5(1)	97,5(1)	–	21,1(1)	–	–	0,14
$\alpha$ - $\text{P}_4\text{Se}_3\text{I}_2$		-239,7	87,4	21,2	21,2	5,7	-239,7	–
$\alpha$ - $\text{AsP}_3\text{S}_3\text{I}_2$	(1a)	-300,6(2)	81,7(2)	–	22,9(2)	–	–	0,20
$\alpha$ - $\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2$		-243,7	74,8	21,6	21,6	9,3	-243,7	–
		$^1\text{J}_{AB}$	$^2\text{J}_{AC}$	$^1\text{J}_{AD}$	$^2\text{J}_{BC}$	$^2\text{J}_{BD}$	$^2\text{J}_{CD}$	RMS
$\beta$ - $\text{AsP}_3\text{S}_3\text{I}_{\text{exo}}\text{I}_{\text{exo}}$	(1b)	-240,6(1)	91,1(1)	–	67,3(1)	–	–	0,10
$\beta$ - $\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_{\text{exo}}\text{I}_{\text{exo}}$ [3]		-252,0	82,2	-252,0	56,2	–	56,2	–
$\beta$ - $\text{AsP}_3\text{S}_3\text{I}_{\text{exo}}\text{I}_{\text{endo}}$	(1c)	-310,0(6)	89,2(6)	–	40,8(8)	–	–	0,50 (1c) und (1d)
	(1d)	–	89,4(3)	-263,7(3)	–	30,8(3)	–	0,28
$\beta$ - $\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_{\text{exo}}\text{I}_{\text{endo}}$ [5]		-312,0	78,0	-281,1	34,8	21,6	23,4	–

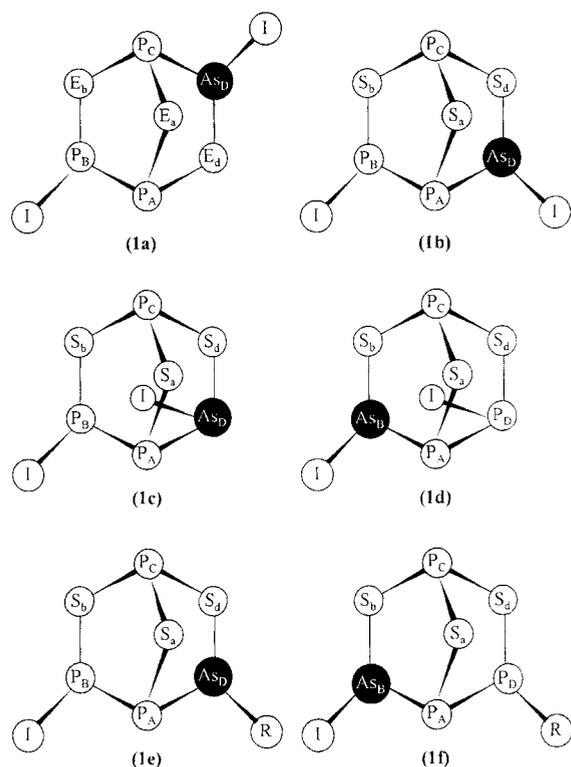
Dagegen findet man die chemischen Verschiebungen des dem Arsen gegenüberliegenden Phosphoratoms  $\text{P}_B$  bei tieferem Feld, da sich der Bindungswinkel  $\text{P}_A\text{-P}_B\text{-S}_b$  durch diese Substitution aufweitet. Der Einfluß der Bindungswinkel zeigt sich am deutlichsten in den gegenüber den Werten in  $\alpha$ - $\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2$  zunehmenden Seiten- und Brücken-Kopplungskonstanten, was auf die Vergrößerungen der Winkel durch den Einbau des größeren Arsenatoms in den Sechsring  $\text{P}_B\text{-S}_b\text{-P}_C\text{-S}_d\text{-As}_D\text{-P}_A$  zurückzuführen ist.

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten von (1c) und (1d), die nur bei der Reaktion  $\text{AsP}_3\text{S}_3$  mit N-Iodsuccinimid beobachtet wurden, waren dem exo-endo Isomer von  $\beta$ - $\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2$  ähnlich. Für sie wurde daher die gleiche Molekülstruktur angenommen. Das apikale Phosphoratom  $\text{P}_C$  ließ sich in beiden Verbindungen anhand der hohen Frequenzen seiner chemischen Verschiebungen identifizieren, zudem hatten die Kopplungskonstanten  $^2\text{J}_{AC}$  einen für Brückenkopplungen in Diiodiden des  $\beta$ -Typs üblichen Wert. Wie beim Übergang von  $\beta$ - $\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2$  nach  $\beta$ - $\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_{\text{exo}}\text{I}_{\text{endo}}$  verkleinerte sich auch beim Übergang von (1b) nach (1c) oder (1d) die  $^2\text{J}_{AC}$ -Kopplungskonstante nur geringfügig.

Die Stellung der Iodatome wurde durch Vergleich der  $^1\text{J}$ -Kopplungskonstanten von (1c, -310,0 Hz) und (1d, -263,7 Hz) mit den entsprechenden Werten

( $^1\text{J}_{AB} = -313,0$  Hz) und ( $^1\text{J}_{AD} = -281,1$  Hz) in  $\beta$ - $\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_{\text{exo}}\text{I}_{\text{endo}}$  geschlossen. Bezogen auf  $\beta$ - $\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_{\text{exo}}\text{I}_{\text{exo}}$  erfährt das Phosphoratom  $\text{P}_B$  mit dem exoständigen Liganden durch Wechselwirkung seines freien Elektronenpaares mit Iod am invertierten Phosphoratom  $\text{P}_D$  die größeren Änderungen in seiner Kopplungskonstanten. Es konnte also geschlossen werden, daß in (1c)  $\text{P}_B$  das exoständige Iod trägt und Arsen das invertierte, während in (1d) die Verhältnisse umgekehrt sind. Die Seitenkopplungskonstante von  $\text{P}_C$  zu  $\text{P}_B(\text{I}_{\text{exo}})$  ist etwas größer als die von  $\text{P}_C$  zu  $\text{P}_D(\text{I}_{\text{endo}})$ , ähnliche Verhältnisse werden bei  $\beta$ - $\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_{\text{exo}}\text{I}_{\text{endo}}$  beobachtet, so daß für  $^2\text{J}_{BC}$  eine Kopplung zu Phosphor mit exoständigem und für  $^2\text{J}_{CD}$  eine Kopplung zu Phosphor mit endoständigem Liganden bestätigt wurde. Durch die Anwesenheit von Arsen im Molekül sind die  $^2\text{J}$ -Kopplungskonstanten etwas größer als in der arsenfreien Verbindung.

Auch der Vergleich der chemischen Verschiebungen von (1c) und (1d) mit  $\beta$ - $\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_{\text{exo}}\text{I}_{\text{endo}}$  bestätigte die Zuordnungen. So liegen die chemischen Verschiebungen des Phosphoratoms  $\text{P}_A$  in (1c) bei 129,88 ppm, in (1d) bei 121,13 ppm und in  $\beta$ - $\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_{\text{exo}}\text{I}_{\text{endo}}$  bei 124,02 ppm. Die chemische Verschiebung der iodtragenden Phosphoratom,  $\text{P}_B$  in (1c) und  $\text{P}_D$  in (1d), sind, verglichen mit  $\beta$ - $\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2$ , stark tieffeldverschoben.



**Abb. 1** Arsensubstituierte Phosphorchalkogenodiiodid- und -diiodmethylidene Moleküle

a)  $\alpha$ -AsP<sub>3</sub>E<sub>3</sub>I<sub>2</sub> (E = S oder Se), b)  $\beta$ -AsP<sub>3</sub>S<sub>3</sub>I<sub>exo</sub>I<sub>exo</sub>,  
 c)  $\beta$ -AsP<sub>3</sub>S<sub>3</sub>I<sub>P-exo</sub>I<sub>As-endo</sub>, d)  $\beta$ -AsP<sub>3</sub>S<sub>3</sub>I<sub>P-endo</sub>I<sub>As-exo</sub>,  
 e)  $\beta$ -AsP<sub>3</sub>S<sub>3</sub>I<sub>(P)</sub>(CHI<sub>2</sub>)<sub>(As)</sub>, f)  $\beta$ -AsP<sub>3</sub>S<sub>3</sub>I<sub>(As)</sub>(CHI<sub>2</sub>)<sub>(P)</sub>

Ein Effekt, der auch bei  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>I<sub>exo</sub>I<sub>endo</sub> beobachtet wurde.

Bei der Reaktion von  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>I<sub>2</sub> mit BiI<sub>3</sub> entstand  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>I<sub>exo</sub>I<sub>endo</sub> in Konzentrationen von weniger als fünf Masseprozent [5]. Die arsenhaltigen exo-endo-Isomere bildeten sich in höheren Konzentrationen [(1c)  $\approx$  17%, (1d)  $\approx$  2% und (1b)  $\approx$  81%]. In  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>I<sub>2</sub> stoßen sich die endoständigen freien Elektronenpaare weniger ab als ein endoständiges Iodat und ein freies Elektronenpaar, daher wird das exo-exo-Isomer bevorzugt. Durch Einführung des größeren Arsenatoms an Stelle von Phosphor wird der Abstand zwischen den ligandentragenden Atomen größer, so daß sich exo-endo-Isomere leichter bilden können.

Bei der Reaktion von As<sub>3</sub>PS<sub>3</sub> mit CHI<sub>3</sub> reagierte in den Eduktgemischen vorhandenes P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> zu  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>(I)CHI<sub>2</sub>. Da die Signale dieser Verbindung die Signalbereiche von neuen Produkten überlagerten, mußten diese Signale iteriert werden, um sie auszusondern. Durch Vergleich mit den <sup>31</sup>P-NMR-Daten von  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>(I)CHI<sub>2</sub> [10] wurden zwei  $\beta$ -AsP<sub>3</sub>S<sub>3</sub>(I)CHI<sub>2</sub>-Isomere (1e) und (1f) identifiziert (Abb. 1, Tabelle 4). Die chemischen Verschiebungen der apikalen Phosphoratome P<sub>C</sub> waren mit dem Wert von  $\delta$ P<sub>C</sub> in  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>(I)CHI<sub>2</sub> vergleichbar. Die Phosphoratome P<sub>A</sub> ließen sich an der Wasserstoffkopplung

**Tabelle 4** Vergleich der <sup>31</sup>P-NMR-Daten von  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>(I)CHI<sub>2</sub> mit  $\beta$ -AsP<sub>3</sub>S<sub>3</sub>(I)CHI<sub>2</sub> (1e) und (1f)

	$\beta$ -P <sub>4</sub> S <sub>3</sub> (I)CHI <sub>2</sub> [10]	$\beta$ -AsP <sub>3</sub> S <sub>3</sub> (I)CHI <sub>2</sub> (1e)	(1f)
Chemische Verschiebungen [ppm]			
$\delta$ P <sub>A</sub>	148,49	151,80	141,11
$\delta$ P <sub>B</sub>	108,11	113,71	–
$\delta$ P <sub>C</sub>	195,99	193,16	193,31
$\delta$ P <sub>D</sub>	83,01	–	81,99
Kopplungskonstanten [Hz]			
<sup>1</sup> J <sub>AB</sub>	–279,51(1)	–269,9(2)	–
<sup>2</sup> J <sub>AC</sub>	75,50(1)	85,1(2)	83,8(1)
<sup>1</sup> J <sub>AD</sub>	–284,95(1)	–	–277,9(1)
<sup>2</sup> J <sub>BC</sub>	53,33(1)	62,4(2)	–
<sup>2</sup> J <sub>BD</sub>	157,97(1)	–	–
<sup>2</sup> J <sub>CD</sub>	43,59(1)	–	56,5(1)
<sup>3</sup> J <sub>PA-H</sub>	5,71(6)	3,3(3)	5,5(2)
<sup>2</sup> J <sub>PD-H</sub>	1,95(8)	–	$\approx$ 2
RMS	0,24	0,29	0,23

und an der Lage ihrer Resonanzen erkennen. So betrug die chemische Verschiebung  $\delta$ P<sub>A</sub> in (1e) 151,80 ppm, in (1f) 141,11 ppm und in  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>(I)CHI<sub>2</sub> 148,49 ppm. Die Resonanzen der Kerne P<sub>B</sub> und P<sub>D</sub> in  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>(I)CHI<sub>2</sub> wurden zur Zuordnung der Substituenten in  $\beta$ -AsP<sub>3</sub>S<sub>3</sub>(I)CHI<sub>2</sub>-Isomeren benutzt. So hatte die chemische Verschiebung  $\delta$ P<sub>B</sub> in (1e) mit 113,71 ppm eine dem Wert des iodtragenden Phosphoratoms P<sub>B</sub> in  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>(I)CHI<sub>2</sub> (108,11 ppm) vergleichbare Größenordnung. Die chemische Verschiebung des Phosphoratoms  $\delta$ P<sub>D</sub> in (1f) hatte mit 81,99 ppm eine dem Wert der chemischen Verschiebung des den CHI<sub>2</sub>-Rest tragenden Phosphoratoms  $\delta$ P<sub>D</sub> in  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>(I)CHI<sub>2</sub> (83,01 ppm) vergleichbare Größenordnung. Bei (1e) ist damit der Alkylrest CHI<sub>2</sub> an Arsen in Position D und Iod an P<sub>B</sub> gebunden. Bei (1f) sind diese Substituenten vertauscht (Abb. 1). Die Werte der Kopplungskonstanten verhalten sich beim Ersatz von Phosphor durch Arsen erwartungsgemäß. Während die Absolutbeträge der <sup>1</sup>J<sub>PP</sub>-Kopplungskonstanten im Vergleich zu  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>(I)CHI<sub>2</sub> abnehmen, steigen die Werte der <sup>2</sup>J<sub>PP</sub>-Kopplungskonstanten um ca. 10–15 Hz.

Bei der Reaktion von AsP<sub>3</sub>Se<sub>3</sub> mit CHI<sub>3</sub> wurden nur  $\beta$ -P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>(I)CHI<sub>2</sub> und P<sub>4</sub>SSe<sub>2</sub> in den Lösungen beobachtet.

## Experimentelles

a) Thermische Darstellung der Diiodide von A<sub>4</sub>E<sub>3</sub>

3,8 mmol A<sub>4</sub>E<sub>3</sub> (A = As, P, E = S, Se) werden mit 3,8 mmol I<sub>2</sub> in einer evakuierten Quarzglasampulle eingeschmolzen und 24 Stunden getempert (A<sub>4</sub>S<sub>3</sub> bei 520 K, A<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> bei 620 K). Nach dem Abkühlen wird das Produkt mit 10 mL CS<sub>2</sub> versetzt, zwei Stunden intensiv gerührt und filtriert.

b) Darstellung der Diiodide von  $A_4E_3$  in Lösung

3,8 mmol  $A_4E_3$  werden mit 20 mL  $CS_2$  versetzt und auf 273 K abgekühlt. 3,8 mmol  $I_2$  werden in 30 mL  $CS_2$  gelöst und innerhalb von sechs Stunden zugetropft. Die Lösung wird anschließend filtriert.

c) Umsetzung von  $A_4S_3$  mit N-Iodsuccinimid (mit Spuren von freiem Iod)

0,8 mmol  $A_4S_3$  werden in 10 mL  $CS_2$  gelöst, mit 1,5 mmol N-Iodsuccinimid versetzt und zwei Stunden bei 273 K unter Lichtausschluß gerührt.

d) Umsetzung von  $A_4S_3$  mit Phosphortriiodid

0,8 mmol  $A_4S_3$  werden in 5 mL  $CS_2$  gelöst, auf 273 K abgekühlt und eine Lösung von 1,6 mmol  $PI_3$  in 12 mL  $CS_2$  innerhalb von 30 Minuten eingetropft. Das ausgefallene Produkt wird über eine Schutzgasfritte D4 abfiltriert und im Ölpumpenvakuum vom restlichen Lösemittel befreit. Während  $\beta$ - $P_4S_3I_2$  zur Ausbeuteverbesserung bei 253 K dargestellt wird, kann die Arsen-Verbindung bei 273 K präpariert werden. Bei dieser Temperatur bleibt  $\beta$ - $P_4S_3I_2$  in Lösung, während sich  $\beta$ - $AsP_3S_3I_2$  als sehr feines Pulver abscheidet. Das Produkt ist röntgenamorph.

e) Umsetzung von  $A_4E_3$  mit Triiodmethan

0,8 mmol  $A_4E_3$  wurden in 5 mL  $CS_2$  gelöst und 0,8 mmol Triiodmethan zugegeben. Die Suspension wurde eine Stunde gerührt und filtriert.

Alle Lösungen wurden sofort auf einem NMR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell AC 250 mit Aspect 3000 und Array-Prozessor vermessen. Die Meßfrequenz für  $^{31}P$  betrug 101,241 MHz. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf ein externes 85 Gew.-%  $H_3PO_4/H_2O$ -Gemisch. Als interner Standard wurden mit  $C_6D_6$  gefüllte Glaskapillaren, die auch zur Frequenzstabilisierung dienten, verwendet. Die Spektren wurden mit den Programmen NUMARIT [11] und WINDAISY [12] ausgewertet.

Bei den Reaktionen der  $A_4Se_3$ -Verbindungen mit Iod oder iodhalten Edukten in  $CS_2$  wurden Verbindungen in den

Reaktionslösungen gefunden, die Schwefel statt Selen enthielten ( $P_4S_3Se_2$  und  $\alpha$ - $P_4S_3Se_2I_2$ ), da die Bildung von  $P_4S_3Se_2$  aus einer gesättigten Lösung von  $P_4Se_3$  in  $CS_2$  bei Zimmertemperatur selbst nach einem Jahr an Tageslicht gering ist, müssen diese Produkte, wie auch  $\alpha$ - $P_4Se_3I_2$  und zahlreiche Phosphorsulfide, aus Folgereaktionen stammen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für ihre Unterstützung.

**Literatur**

- [1] R. Blachnik, A. Hoppe, U. Rabe, U. Wickel, *Z. Naturforsch.* **1981**, 36 b, 1493.
- [2] R. Blachnik, U. Wickel, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 313.
- [3] R. Blachnik, G. Kurz, U. Wickel, *Z. Naturforsch.* **1984**, 39 b, 1135.
- [4] B. W. Tattershall, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1515.
- [5] R. Blachnik, K. Hackmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1015.
- [6] R. Blachnik, P. Lönnecke, B. W. Tattershall, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 3105.
- [7] R. Blachnik, K. Hackmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1211.
- [8] R. Blachnik, K. Hackmann, H. P. Baldus, B. W. Tattershall, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 958.
- [9] R. Blachnik, K. Hackmann, B. W. Tattershall, *Polyhedron* **1996**, 15, 1415.
- [10] R. Blachnik, A. Hepp, B. W. Tattershall, *Polyhedron* **1995**, 14, 1779.
- [11] A. R. Quirt, J. S. Martin, K. M. Worvill, *NUMARIT Version 711, SERC NMR Program Library*, Daresbury (1977).
- [12] WINDAISY, *Spektriterationprogramm*, Release 940801, Bruker-Franzen Analytik, Bremen 1994.