

Übergangsmetall-Heteroallen-Komplexe

XXIII *. Reaktionen des Cluster-Komplexes (Thioketen) $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ mit Arsa-Chelat-Liganden

Maurice Wiederhold und Ulrich Behrens *

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6,
 2000 Hamburg 13 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 13. September 1989)

Abstract

The cluster complex (thioketene) $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (**2**) reacts with ARPHOS (**5**) to give the adduct (thioketene) $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{arphos})$ (**7**). In solution complex **7** very slowly cleaves CO to form the compound (thioketene) $\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\text{arphos})$ (**8**). Heating or irradiation of **8** yields a dinuclear complex (thioketene) $_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{arphos})$ (**9**) having two thioketene ligands in the molecule. Reaction of the cluster **2** with DIARS (**6**) gives the complex (thioketene) $\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\text{diars})$ (**13**). The crystal structures of **7** and **13** have been determined by X-ray diffraction.

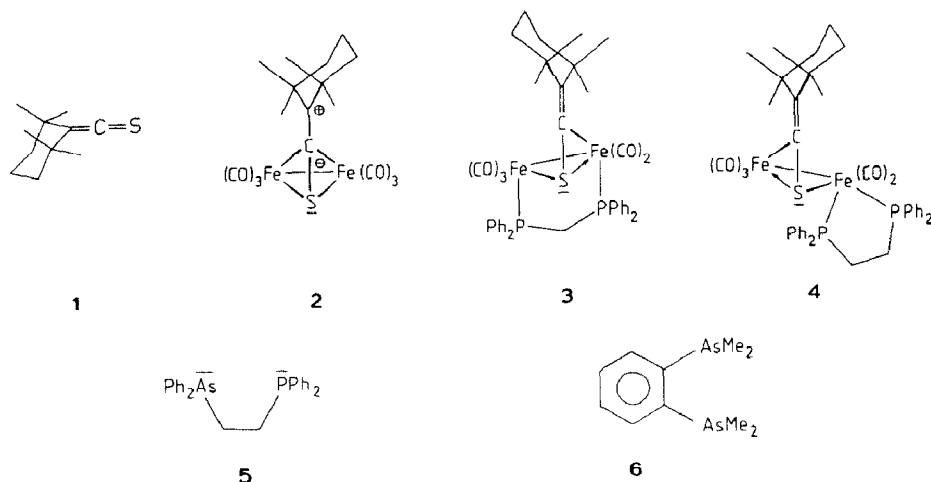
Zusammenfassung

Der Cluster-Komplex (Thioketen) $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (**2**) reagiert mit ARPHOS (**5**) zum Addukt (Thioketen) $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{arphos})$ (**7**). In Lösung verliert Komplex **7** sehr langsam CO unter Bildung der Verbindung (Thioketen) $\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\text{arphos})$ (**8**). Erhitzen oder Bestrahlung von **8** führt zum zweikernigen Komplex (Thioketen) $_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{arphos})$ (**9**) mit zwei Thioketen-Liganden im Molekül. Die Reaktion des Clusters **2** mit DIARS (**6**) gibt den Komplex (Thioketen) $\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\text{diars})$ (**13**). Die Kristallstrukturen von **7** und **13** wurden röntgenographisch bestimmt.

Einleitung

Die Fähigkeit der Thioketene Metall- π -Komplexe zu bilden, wird schon seit einigen Jahren von uns systematisch untersucht [siehe 1 und dort zitierte Literatur].

* XXII. Mitteilung siehe Ref. 1.



Aus dem sterisch gehinderten Thioketen **1** und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ entsteht in quantitativer Ausbeute der stabile Thioketen-Eisen-Cluster **2** [2,3], dessen chemische Reaktivität wir bereits näher untersucht haben [3–5]. So reagieren z.B. die Chelat-Phosphane $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ (dppm) und $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (dppe) mit **2** unter Öffnung des Clusters zu den Komplexen **3** bzw. **4** [4]. Verbindung **3** enthält dabei einen verbrückenden Diphosphanliganden, während bei Komplex **4** das Diphosphan als Chelat fungiert. Es bildet sich also jeweils ein stabiler Fünfring aus.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Umsetzungen des Clusters **2** mit den Arsa-Chelat-Liganden Diphenylphosphino-diphenylarsino-ethan (arphos) (**5**) und α -Phenyl-bis(dimethylarsan) (diars) (**6**).

Präparative Ergebnisse

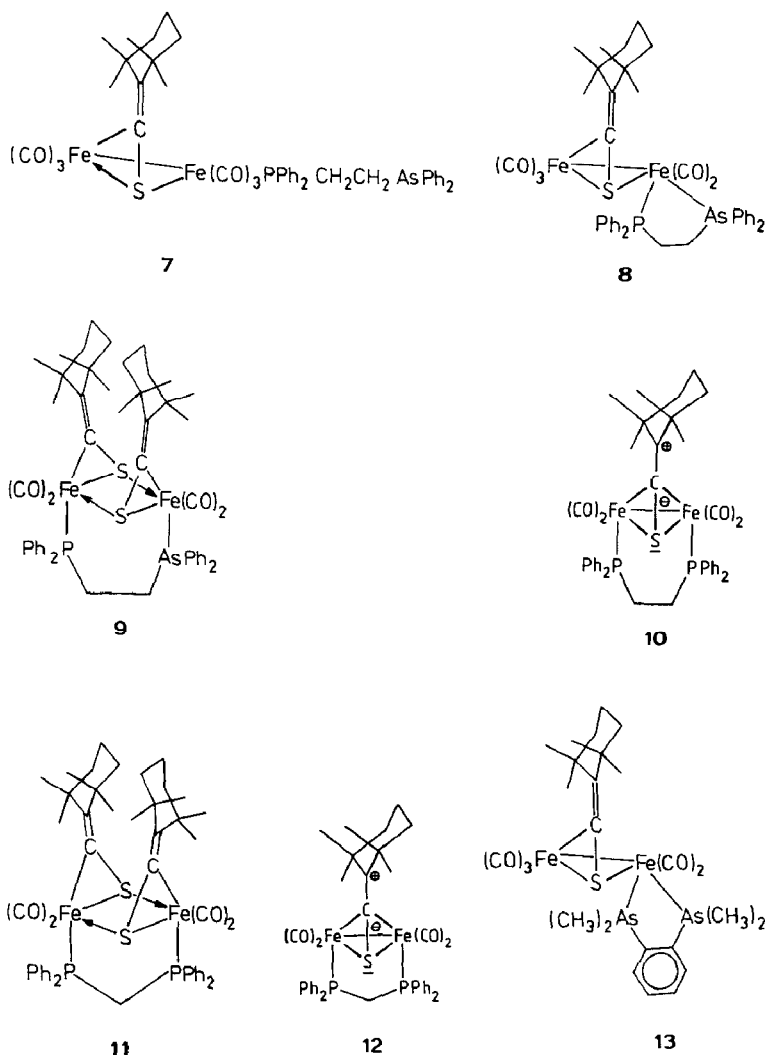
(a) Umsetzung des Clusters **2** mit ARPHOS (**5**)

Bei Raumtemperatur reagiert der Eisen-Thioketen-Cluster **2** mit ARPHOS (**5**) in einer Gleichgewichtsreaktion zum Addukt **7**, wobei eine der beiden C–Fe- σ -Bindungen des Fe_2CS -Tetraeders gespalten wird. Ein völlig analoger Reaktionsablauf wird bei der Umsetzung des Clusters **2** mit einzähnigen Phosphanen und Arsanen beobachtet [3,4]. Dagegen konnte bei der Reaktion von **2** mit DPPE bzw. DPPM ein zu **7** analog gebauter Komplex nicht erhalten werden, wurde aber als instabiles Zwischenprodukt postuliert [4]. Komplex **7** fällt in guter Ausbeute (64%) in Form von blutroten Kristallen an, so dass seine Struktur auch röntgenographisch bestimmt werden konnte. Im festen Zustand ist die Verbindung **7** stabil, in Lösung hingegen findet bei Raumtemperatur unter CO-Abspaltung sehr langsam Reaktion zu Komplex **8** statt, der in Form von dunkelvioletten Nadeln isoliert wird. Bei der Umsetzung von **2** mit DPPE wird ein zu **8** analog gebauter Komplex erhalten [4]. Wenn man Verbindung **8** in siedendem Toluol rührt, so bildet sich unter CO-Abspaltung ein zweikerniger Komplex **9** mit zwei Thioketenliganden pro Molekül. Die Verbindung **9** kann auch durch Bestrahlung aus dem Primäraddukt **7** gewonnen werden. Der zu **8** analog gebaute DPPE-Komplex **4** zeigt beim Erhitzen bzw. Bestrahlen eine andere Reaktivität. Hier bildet sich der Zweikernkomplex **10** mit

nur einem Thioketenliganden im Molekül [4]. Ein zu **9** analog gebauter Komplex **11** wurde von uns in Spuren bei der Umsetzung des DPPM-Komplexes **12** mit dem Thioketen **1** erhalten [6*].

*(b) Umsetzung des Clusters **2** mit DIARS (**6**)*

Bei der Umsetzung des Eisen-Thioketen-Clusters **2** mit DIARS (**6**) bei Raumtemperatur lässt sich dünnsschichtchromatographisch eine breite Palette an Produkten nachweisen. Die meisten gebildeten Verbindungen stehen miteinander im Gleichgewicht und wandeln sich innerhalb weniger Minuten ineinander um, so dass nur das stabile Endprodukt **13** der Reaktionskette isoliert werden konnte. Die spektroskopischen Daten und die Röntgenstrukturanalyse zeigen, dass Verbindung **13** ähnlich gebaut ist, wie der DPPE-Komplex **4** bzw. ARPHOS-Komplex **8**.



* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Röntgenographische Untersuchungen *

(a) Hexacarbonyl(1-diphenylphosphino-2-diphenylarsino-ethan)(μ -1,1,3,3-tetramethyl-2-thiocarbonylcyclohexan)dieisen(Fe-Fe) (7)

Geeignete Einkristalle wurden durch sehr langsames Abkühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten Hexanlösung erhalten.

Kristalldaten. $C_{43}H_{42}AsFe_2O_6PS$; Kristallgrösse $0.6 \times 0.3 \times 0.1 \text{ mm}^3$; triklin, $P\bar{1}$, a 1319.8(2), b 1334.4(3), c 1341.6(2) pm, α 74.29(2), β 67.44(1), γ 83.30(2)°, V $2105(2) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 2$, $d(\text{ber.})$ 1.428 g cm^{-3} , lin. Absorptionskoeff. μ 15.7 cm^{-1} .

Auf einem automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometer wurden 5815 unabhängige, signifikante Reflexe [$F_o > 4\sigma(F_o)$; Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\theta/2\theta$ -Scan] im Bereich $5^\circ < 2\theta < 52^\circ$ gemessen. Das Phasenproblem wurde durch die Patterson-Methode gelöst (Programm SHELXS-86 [7]). Eine Differenz-Fourier-Synthese lieferte die Koordinaten der leichteren Atome, wobei die Lagen der H-Atome berechnet wurden. Alle Atome (ausser Wasserstoff) wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Der Tetramethylcyclohexanring des Thioketens ist im Kristall fehlgeordnet (betrifft Atome C6, C10, C11). Der abschliessende R -Wert beträgt $R = 0.045$; $R_w = 0.046$; Gewichtung $w = (\sigma_F^2 + 0.0006 \cdot F^2)^{-1}$ (Programm SHELX-76 [8]). Die Atomparameter von 7 sind in Tabelle 1, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tabelle 2 aufgelistet. Figur 1 zeigt eine SCHAKAL-Zeichnung des Moleküls mit Angabe der Atomnumerierung [9].

Komplex 7 entsteht durch Addition des Phosphoratoms von ARPHOS an eines der Eisenatome des Ausgangsclusters 2. Dabei wird eine der beiden Fe-C- σ -Bindungen des Tetraeders gespalten und zwischen den beiden C-Atomen des Thioketenliganden eine olefinische Doppelbindung aufgebaut (C1-C2 133.4(5) pm). Das Arsenatom wird nicht gebunden; das ARPHOS wirkt als einzähniger Phosphanligand. Daher ist es auch nicht erstaunlich, dass das von uns vor fünf Jahren synthetisierte und röntgenographisch untersuchte PPh_3 -Addukt von 2 praktisch die gleichen Bindungslängen und -winkel wie Verbindung 7 besitzt [4]. Nur die Bindung Fe2-P mit 224.2(1) pm ist bei 7 etwas kürzer als im PPh_3 -Addukt (227.1(2) pm). Der ARPHOS-Ligand steht mit einem Bindungswinkel von Fe1-Fe2-P von $160.1(1)^\circ$ annähernd in *trans*-Position zur Fe-Fe-Bindung. Am Eisenatom Fe1 sind die CO-Gruppen facial, am Atom Fe2 meridional angeordnet.

(b) Pentacarbonyl[o-phenylen-bis(dimethylarsan)](μ -1,1,3,3-tetramethyl-2-thiocarbonylcyclohexan)dieisen(Fe-Fe) (13)

Kristalldaten. $C_{26}H_{34}As_2Fe_2O_5S \times 0.5C_7H_8$; Kristallgrösse $0.20 \times 0.15 \times 0.13 \text{ mm}^3$; monoklin, $C2/c$, a 2293.0(2), b 1548.9(1), c 1874.9(2) pm, β $90.06(1)^\circ$, V $6659(1) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 8$, $d(\text{ber.})$ 1.529 g cm^{-3} , lin. Absorptionskoeff. μ 30.4 cm^{-1} .

Auf einem automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometer wurden 3203 unabhängige, signifikante Reflexe [$F_o > 4\sigma(F_o)$; Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\theta/2\theta$ -Scan] im Bereich $5^\circ < 2\theta < 45^\circ$ gemessen. Das Phasenproblem wurde durch die Patterson-Methode gelöst (Programm SHELXS-86 [7]). Eine Dif-

* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD - 54091, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tabelle 1
Atomparameter von 7

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
As	0.60510(4)	0.03406(3)	0.25594(4)	0.0580(5)
Fe1	0.11483(5)	0.41254(5)	0.15643(5)	0.0522(6)
Fe2	0.27626(5)	0.35670(4)	0.23541(5)	0.0447(5)
S	0.09851(8)	0.40097(8)	0.32772(8)	0.0476(9)
P	0.36089(8)	0.29772(8)	0.35658(8)	0.0441(9)
C1	0.0257(3)	0.3185(3)	0.2975(3)	0.052(4)
C2	-0.0530(3)	0.2501(3)	0.3624(4)	0.056(4)
C3	-0.0893(4)	0.2223(4)	0.4908(4)	0.062(5)
C4	-0.1596(8)	0.1247(8)	0.5466(6)	0.171(14)
C5	-0.2320(7)	0.0961(7)	0.5064(7)	0.136(11)
C6	-0.2289(6)	0.1674(8)	0.3901(9)	0.104(12)
C7	-0.1107(4)	0.1943(4)	0.3105(5)	0.074(6)
C8	-0.1507(7)	0.3133(6)	0.5368(5)	0.123(10)
C9	0.0099(5)	0.1918(6)	0.5273(5)	0.100(8)
C10	-0.0429(7)	0.0987(7)	0.2802(9)	0.108(12)
C11	-0.1232(9)	0.2664(8)	0.2033(8)	0.127(14)
C12	-0.035(4)	0.4754(4)	0.1364(4)	0.073(6)
C13	0.1983(5)	0.5201(4)	0.0652(4)	0.070(6)
C14	0.1555(4)	0.3310(4)	0.0607(4)	0.069(5)
C15	0.3008(4)	0.4888(4)	0.2277(4)	0.061(5)
C16	0.3826(4)	0.3589(4)	0.1036(4)	0.062(5)
C17	0.2401(3)	0.2254(4)	0.2494(4)	0.059(5)
C18	0.2692(3)	0.2883(3)	0.5003(3)	0.049(4)
C19	0.2146(4)	0.3782(4)	0.5283(4)	0.058(4)
C20	0.1416(4)	0.3762(4)	0.6355(4)	0.073(6)
C21	0.1234(4)	0.2840(5)	0.7156(4)	0.079(6)
C22	0.1747(4)	0.1948(4)	0.6876(4)	0.076(6)
C23	0.2475(4)	0.1960(4)	0.5810(4)	0.060(5)
C24	0.4734(3)	0.3753(3)	0.3438(4)	0.055(4)
C25	0.4999(4)	0.3681(4)	0.4362(4)	0.077(6)
C26	0.5881(5)	0.4259(5)	0.4230(6)	0.102(8)
C27	0.6454(4)	0.4885(5)	0.3237(7)	0.108(9)
C28	0.6194(4)	0.4960(5)	0.2337(6)	0.090(7)
C29	0.5333(4)	0.4390(4)	0.2439(4)	0.071(5)
C30	0.4280(3)	0.1686(3)	0.3562(3)	0.053(4)
C31	0.5248(3)	0.1674(3)	0.2475(4)	0.055(4)
C32	0.7171(3)	0.0620(4)	0.1064(4)	0.059(5)
C33	0.7735(4)	-0.0230(4)	0.0673(5)	0.079(6)
C34	0.8563(6)	-0.0087(6)	-0.0337(6)	0.108(9)
C35	0.8848(5)	0.0898(6)	-0.0994(6)	0.104(9)
C36	0.8296(5)	0.1734(5)	-0.0623(5)	0.094(7)
C37	0.7470(4)	0.1587(4)	0.0406(4)	0.076(6)
C38	0.5146(4)	-0.0516(3)	0.2260(4)	0.058(5)
C39	0.4518(4)	-0.0147(4)	0.1638(4)	0.081(6)
C40	0.3967(5)	-0.0827(5)	0.1402(5)	0.107(9)
C41	0.4097(6)	-0.1885(6)	0.1782(6)	0.105(9)
C42	0.4687(6)	-0.2252(5)	0.2401(7)	0.110(10)
C43	0.5211(5)	-0.1584(4)	0.2658(5)	0.089(7)
O1	-0.0803(4)	0.5183(4)	0.1256(3)	0.109(6)
O2	0.2521(4)	0.5881(3)	0.0035(3)	0.102(6)
O3	0.3128(3)	0.5723(3)	0.2262(4)	0.093(5)
O4	0.1841(4)	0.2797(3)	-0.0014(3)	0.105(5)
O5	0.2223(3)	0.1420(2)	0.2584(3)	0.085(4)
O6	0.4485(3)	0.3622(4)	0.0184(3)	0.093(5)

ferenz-Fourier-Synthese lieferte die Koordinaten der leichteren Atome, wobei die Lagen der H-Atome berechnet wurden. Wie bei Komplex **7** ist der Tetramethylcyclohexanring des Thioketens im Kristall fehlgeordnet (betrifft die Atome C4, C6, C8, C9, C10, C11). Alle Atome (ausser Wasserstoff und die fehlgeordneten C-Atome) wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Der abschliessende R -Wert beträgt $R = 0.053$; $R_w = 0.051$; Gewichtung $w = (\sigma_F^2 + 0.0006 \cdot F^2)^{-1}$ (Programm SHELX-76 [8]). Die Atomparameter von **13** sind in Tabelle 3 aufgelistet, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tabelle 4. Figur 2 zeigt eine SCHAKAL-Zeichnung des Moleküls mit Angabe der Atomnumerierung [9].

Komplex **13** entsteht durch Addition des Chelat-Liganden DIARS an eines der Eisenatome des Ausgangsclusters **2**, wobei ausserdem noch eine CO-Gruppe substituiert wird. Dabei wird wie bei Komplex **7** eine der beiden Fe–C- σ -Bindungen

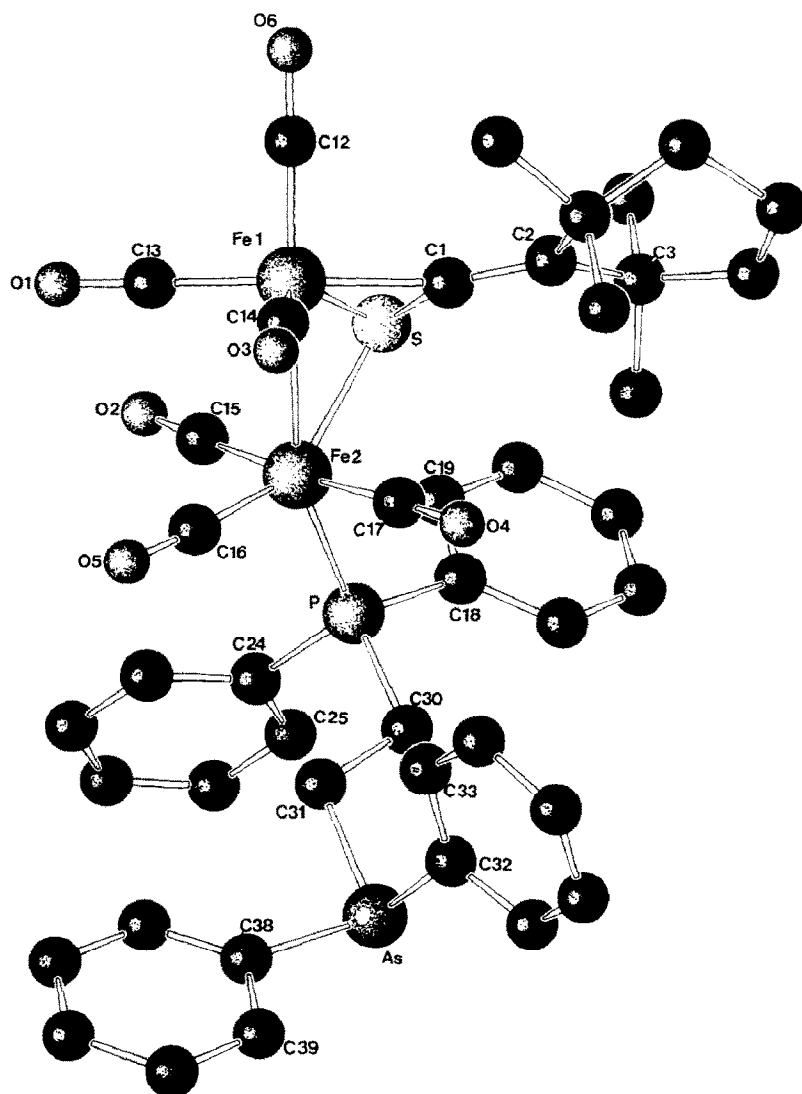


Fig. 1. SCHAKAL-Zeichnung von **7**.

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **7**

Fe(1)–Fe(2)	267.7(1)	C(1)–C(2)	133.4(5)
Fe(1)–S	218.9(1)	C(1)–Fe(1)	198.2(4)
Fe(2)–C(15)	179.9(5)	C(1)–S	175.4(5)
Fe(2)–C(16)	178.2(4)	C(30)–C(31)	152.9(5)
Fe(2)–C(17)	181.3(5)	C(31)–As	196.2(4)
Fe(2)–P	224.2(1)	C(32)–As	195.2(4)
Fe(2)–S	228.4(1)	C(38)–As	195.4(6)
P–C(18)	182.1(4)	Fe(1)–C(12)	176.5(6)
P–C(24)	183.7(5)	Fe(1)–C(13)	178.4(5)
P–C(30)	184.4(4)	Fe(1)–C(14)	178.6(6)
Fe(2)–Fe(1)–C(12)	160.9(2)		
Fe(2)–Fe(1)–C(13)	86.1(2)		
Fe(2)–Fe(1)–C(14)	97.3(2)		
S–Fe(1)–Fe(2)	54.9(1)		
Fe(1)–Fe(2)–P	160.1(1)		
Fe(1)–Fe(2)–S	51.6(1)		
P–Fe(2)–S	109.6(1)		
Fe(1)–Fe(2)–C(15)	92.8(2)		
Fe(1)–Fe(2)–C(16)	95.5(2)		
Fe(1)–Fe(2)–C(17)	84.4(2)		
S–C(1)–C(2)	132.2(3)		
C(2)–C(1)–Fe(1)	155.4(3)		

von **2** gespalten und zwischen den beiden C-Atomen des Thioketenliganden eine olefinische Doppelbindung aufgebaut (C1–C2 134.6(12) pm). Ein ähnlich gebauter Komplex **4** entsteht bei der Umsetzung des Clusters **2** mit DPPE [4]. Die sterische Anordnung der beiden Phosphoratome in **4** ist allerdings anders als die Anordnung der Arsenatome im Komplex **13**. Während bei **4** beide Fe–P-Bindungen senkrecht zur Fe–Fe-Bindungsachse stehen, ist im DIARS-Komplex **13** nur eine der beiden Fe–As-Bindungen senkrecht zur Fe–Fe-Achse angeordnet (Fe1–Fe2–As2 99.5(1)°; Fe1–Fe2–As1 159.4(1)°). Beide Komplexe unterscheiden sich auch deutlich in der Länge der Fe–Fe-Bindung (276.7(2) pm für **4**; nur 267.5(2) pm für **13**). Die zwei Fe–As-Bindungen zeigen eine Längendifferenz von 5.6 pm (vergl. As1–Fe2 232.3(2) pm; As2–Fe2 237.9(2) pm).

Experimenteller Teil

Der Thioketen-Eisen-Cluster **2** wurde nach [2] synthetisiert. Alle Arbeiten wurden unter N₂-Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet und N₂-gesättigt. IR-Spektren: Perkin–Elmer 325; NMR-Spektren: Bruker WH-270; Röntgen: Syntex P2₁.

(a) Synthese von (Thioketen)Fe₂(CO)₆(arphos) (**7**) und (Thioketen)Fe₂(CO)₅(arphos) (**8**)

Zu einer Lösung von 0.69 g (1.5 mmol) (Thioketen)Fe₂(CO)₆ (**2**) in 150 ml Hexan werden 0.66 g (1.5 mmol) Arphos (**5**), in 50 ml Toluol gelöst, hinzupipettiert und 18 h bei 20°C gerührt. Anschliessend wird i. Vak. auf 10 ml eingengt und säulenchromatographisch an Kieselgel aufgearbeitet. Mit Toluol/Hexan (1/1) als

Tabelle 3

Atomparameter von **13**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
As1	0.30806(4)	0.32008(6)	0.15320(5)	0.0573(11)
As2	0.36065(4)	0.13455(6)	0.12385(5)	0.0590(11)
Fe1	0.36281(6)	0.09703(8)	0.32752(7)	0.0595(15)
Fe2	0.31879(6)	0.20014(8)	0.22648(7)	0.0548(14)
S	0.4092(1)	0.2028(1)	0.2742(1)	0.054(2)
C1	0.3934(4)	0.2087(5)	0.3647(5)	0.054(10)
C2	0.4072(4)	0.2642(6)	0.4173(5)	0.058(10)
C3	0.3907(5)	0.2430(7)	0.4966(5)	0.074(12)
C4	0.3799(11)	0.3251(17)	0.5437(13)	0.101(8)
C5	0.4304(7)	0.3921(8)	0.5339(7)	0.124(20)
C6	0.4676(11)	0.3954(16)	0.4645(13)	0.092(7)
C7	0.4381(4)	0.3529(6)	0.4008(5)	0.064(11)
C8	0.3974(11)	0.1459(15)	0.5146(12)	0.093(7)
C9	0.3355(10)	0.1877(16)	0.5062(12)	0.089(7)
C10	0.4896(10)	0.3407(15)	0.3438(13)	0.089(7)
C11	0.4139(9)	0.4004(13)	0.3356(11)	0.070(6)
C12	0.4100(5)	0.0313(7)	0.3778(6)	0.079(14)
O1	0.4398(4)	−0.0126(6)	0.4108(5)	0.120(13)
C13	0.3496(5)	0.0144(7)	0.2664(6)	0.081(14)
O2	0.3394(4)	−0.0441(5)	0.2292(4)	0.118(12)
C14	0.2961(5)	0.0862(7)	0.3760(6)	0.080(14)
O3	0.2538(4)	0.0770(5)	0.4068(5)	0.122(13)
C15	0.2550(5)	0.1419(7)	0.2109(5)	0.073(12)
O4	0.2118(4)	0.1051(6)	0.2029(5)	0.113(12)
C16	0.2852(4)	0.2590(7)	0.2972(5)	0.072(12)
O5	0.2601(3)	0.2976(5)	0.3388(4)	0.101(10)
C17	0.3362(5)	0.4323(6)	0.1825(5)	0.079(13)
C18	0.2282(4)	0.3447(7)	0.1247(6)	0.092(15)
C19	0.4367(4)	0.0813(6)	0.1254(5)	0.085(14)
C20	0.3149(5)	0.0499(7)	0.0731(5)	0.090(14)
C21	0.3693(4)	0.2218(6)	0.0490(5)	0.060(10)
C22	0.3450(4)	0.3009(6)	0.0617(5)	0.060(10)
C23	0.3487(4)	0.3641(7)	0.0091(5)	0.070(12)
C24	0.3766(5)	0.3476(8)	−0.0539(6)	0.091(15)
C25	0.4007(5)	0.2672(8)	−0.0656(6)	0.081(14)
C26	0.3978(4)	0.2044(7)	−0.0149(5)	0.074(12)

Laufmittel wird zunächst **7** als Hauptfraktion, danach **8** als Nebenfraktion eluiert. Man engt i. Vak. zur Trockne ein und kristallisiert aus Hexan um.

Komplex 7: Eigenschaften: Blutrote Nadeln, löslich in Hexan, Toluol, Ether, Dichlormethan, kurzzeitig luftstabil, temperaturempfindlich; Ausbeute 0.86 g (64%); Schmp. 53°C (Zers.).

IR (CH₂Cl₂): $\nu(\text{CO})$ 2061s, 2014vs, 1992s, 1976vs, 1953m cm^{−1}. ¹H-NMR (CDCl₃): 0.93, 1.12, 1.23, 1.26 (s, 4CH₃); 1.29–1.70 (m, 3CH₂); 1.89, 2.52 (m, P-CH₂CH₂As); 7.26–7.43 (m, C₆H₅) ppm. Analyse: Gef.: C, 58.3; H, 4.9; O, 11.2. C₄₃H₄₂AsFe₂O₆PS (904.5) ber.: C, 57.1; H, 4.6; O, 10.6%.

Komplex 8: Eigenschaften: Dunkelviolette Nadeln, mässig löslich in Hexan, löslich in Toluol, Ether, Chloroform, wenig luftempfindlich; Ausbeute 0.14 g (11%); Schmp. 142°C (Zers.).

Tabelle 4

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **13**

Fe(1)–Fe(2)	267.5(2)	C(1)–C(2)	134.6(12)
Fe(1)–S	219.5(2)	C(1)–Fe(1)	199.2(9)
Fe(2)–As(1)	232.3(2)	C(1)–S	173.8(9)
Fe(2)–As(2)	237.9(1)	As(2)–C(19)	192.8(10)
Fe(2)–S	225.8(3)	As(2)–C(20)	193.0(10)
Fe(2)–C(15)	174.3(11)	As(2)–C(21)	195.9(9)
Fe(2)–C(16)	178.4(11)	C(21)–C(22)	136.7(11)
As(1)–C(17)	193.4(9)	Fe(1)–C(12)	176.0(12)
As(1)–C(18)	194.5(10)	Fe(1)–C(13)	174.3(12)
As(1)–C(22)	193.6(9)	Fe(1)–C(14)	178.8(11)
Fe(2)–Fe(1)–C(12)	163.1(3)		
Fe(2)–Fe(1)–C(13)	84.7(4)		
Fe(2)–Fe(1)–C(14)	95.4(4)		
S–Fe(1)–Fe(2)	54.2(1)		
As(1)–Fe(2)–As(2)	84.6(1)		
Fe(1)–Fe(2)–S	52.0(1)		
Fe(1)–Fe(2)–As(1)	159.4(1)		
Fe(1)–Fe(2)–As(2)	99.5(1)		
As(1)–Fe(2)–S	108.4(1)		
As(2)–Fe(2)–S	87.5(1)		
Fe(1)–Fe(2)–C(15)	97.2(3)		
Fe(1)–Fe(2)–C(16)	86.7(3)		
S–C(1)–C(2)	134.4(7)		
C(2)–C(1)–Fe(1)	153.3(7)		

IR (CH₂Cl₂): $\nu(\text{CO})$ 2018vs, 1973sh, 1961vs, 1941vs cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): 0.82–1.54 (4CH₃ + 3CH₂); 2.48, 2.65 (m, P-CH₂CH₂As); 7.38–7.60 (m, C₆H₅) ppm. Analyse: Gef.: 57.6; H, 4.7; O, 9.4. C₄₂H₄₂AsFe₂O₅PS (876.5) ber.: C, 57.6; H, 4.8; O, 9.1%.

(b) *Synthese von (Thioketen)₂Fe₂(CO)₄(arphos) (9)*

Eine Lösung von 0.86 g (0.95 mmol) Arphos-Addukt **7** in 150 ml Hexan wird 2 h lang mit einer 125 W-Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Man engt auf 10 ml ein und chromatographiert an Kieselgel (Laufmittel: Toluol/Hexan 1/1). Die olivgrüne Hauptfraktion wird aus Hexan/Toluol umkristallisiert.

Eigenschaften: Olivgrüner Feststoff, mässig Löslich in Hexan, Löslich in Toluol, Aceton, Chloroform, luftstabil. Ausbeute: 0.36 g (74%); Schmp.: 187 °C (Zers.).

IR (CH₂Cl₂): $\nu(\text{CO})$ 1973vs, 1935vs, 1905s, 1882m cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): 0.87–1.77 (8CH₃ + 6CH₂); 1.98, 2.37 (m, P-CH₂CH₂As); 7.29–7.61 (m, C₆H₅) ppm. Analyse: Gef.: C, 61.4; H, 6.1; O, 7.2. C₅₂H₆₀AsFe₂O₄PS₂ (1030.5) ber.: C, 60.6; H, 5.8; O, 6.2%.

(c) *Synthese von (Thioketen)Fe₂(CO)₅(diars) (13)*

Zu einer Lösung von 2.29 g (4.96 mmol) (Thioketen)Fe₂(CO)₆ (**2**) in 75 ml Hexan wird eine Lösung von 1.42 g (4.96 mmol) Diars (**6**) in 75 ml Toluol gegeben und 18 h bei 20 °C gerührt. man engt auf 10 ml ein und chromatographiert an Kieselgel (Laufmittel Toluol/Hexan 1/1). Die Hauptfraktion wird i. Vak. eingeeengt und aus Toluol/Hexan umkristallisiert.

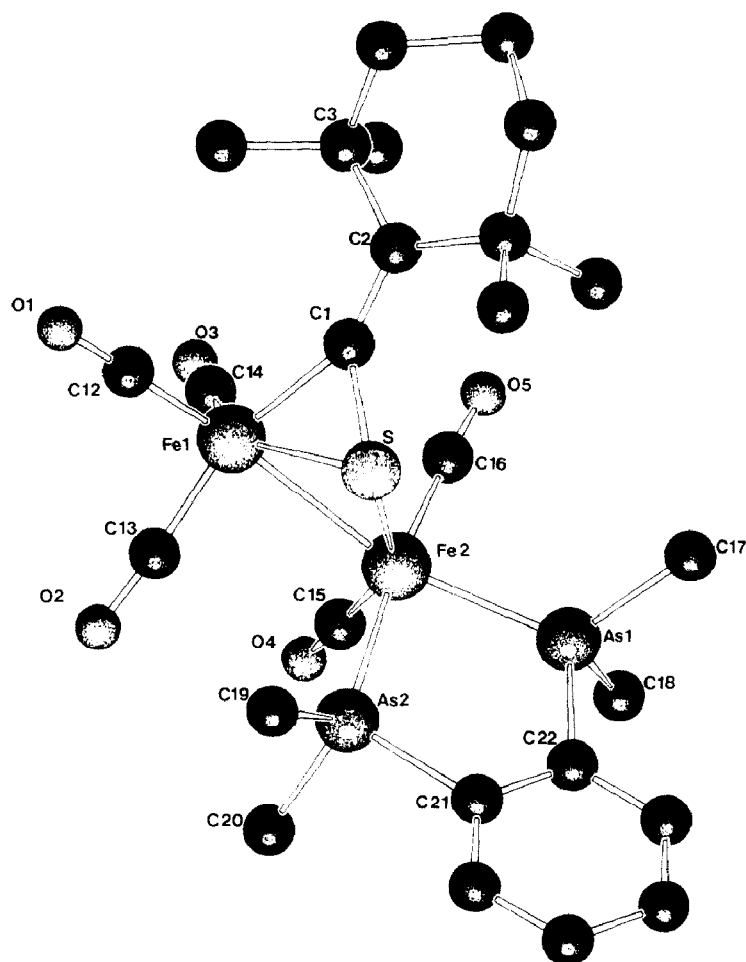


Fig. 2. SCHAKAL-Zeichnung von 13.

Eigenschaften: Rot-violetter Feststoff, mässig löslich in Hexan, löslich in Toluol, Aceton, Chloroform, kristallisiert aus toluolhaltigen Lösungen mit Kristalltoluol in Form von dunkelvioletten Nadeln aus, kurze Zeit luftstabil. Ausbeute: 1.62 g (45%). Schmp.: 136 °C (Zers.).

IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ 2018vs, 1989sh, 1968vs, 1938vs, 1923sh cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Signale bei 1.23, 1.27, 1.32, 1.34, 1.39, 1.41, 1.61, 1.63, 1.66, 1.68, 1.77, 1.78 ($8\text{CH}_3 + 3\text{CH}_2$); 7.56–7.77 (m, C_6H_4) ppm. Analyse: Gef.: C, 44.0; H, 4.9; O, 11.0. $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{As}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{S} \times 0.5 \text{ C}_7\text{H}_8$ (766.3) ber.: C, 46.2; H, 5.0; O, 10.4%.

Dank

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

Literatur

- 1 K. Seitz, J. Benecke und U. Behrens, J. Organomet. Chem., 371 (1989) 247.
- 2 U. Behrens und F. Edelmann, J. Organomet. Chem., 118 (1976) C41; D. Wormsbächer, F. Edelmann und U. Behrens, Chem. Ber., 114 (1981) 153.

- 3 H. Umland, F. Edelmann, D. Wormsbächer und U. Behrens, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 148; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 156.
- 4 H. Umland, D. Wormsbächer und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 284 (1985) 353.
- 5 H. Umland und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 287 (1985) 109; W. Ziegler, H. Umland und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 344 (1988) 235.
- 6 Die Struktur des zweikernigen Eisenkomplexes **11** wurde von uns vor einiger Zeit bestimmt. Kristalldaten: $C_{51}H_{58}Fe_2P_2O_4S_2$; monoklin, $P2_1/n$, a 13.954(4), b 17.798(5), c 20.018(6) pm, β 102.37(2)°, $Z = 4$; 2097 unabhängige Reflexe ($F > 4\sigma(F)$); $5^\circ < 2\theta < 40^\circ$; $R = 0.075$. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel: Fe $\cdots$ Fe 342.4(3), S $\cdots$ S 311(1), Fe–S 228(1) bzw. 239 (1), Fe–P 228(1) pm; P–Fe–S 90.3(2) bzw. 99.5(2), S–Fe–S 83.4(2), Fe–S–Fe 94.4(2)°.
- 7 G.M. Sheldrick, SHELXS-86: Programs for Crystal Structure Solution, Göttingen 1986.
- 8 G.M. Sheldrick, SHELX-76: Programs for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.
- 9 E. Keller, SCHAKAL: Ein Fortran-Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen, Freiburg 1981.