

# Synthese, Struktur und Reaktivität des Ferrioarsaalkens $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeAs}=\text{C}(\text{Ph})\text{NMe}_2]$

L. Weber<sup>a\*</sup>, S. Kleinebckel<sup>a</sup> und P. Lönnecke<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Bielefeld, Fakultät für Chemie der Universität

<sup>b</sup> Leipzig, Fakultät für Chemie und Mineralogie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 3. November 2000.

Professor Kurt Dehnicke zum 70. Geburtstag gewidmet

**Inhaltsübersicht.** Die Reaktion äquimolarer Mengen des Carbenium-Iodids  $[\text{Me}_2\text{N}(\text{Ph})\text{CSMe}]\text{I}$  und  $\text{LiAs}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 1.5 \text{ THF}$  liefert das thermolabile Arsaalken  $\text{Me}_3\text{SiAs}=\text{C}(\text{Ph})\text{NMe}_2$  (**1**), das in situ durch Umsetzung mit  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeCl}]$  in das schwarze, kristalline Ferrioarsaalken  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeAs}=\text{C}(\text{Ph})\text{NMe}_2]$  (**2**) übergeführt wird. Verbindung **2** läßt sich durch Reaktion mit etherischer  $\text{HBF}_4$  bzw.  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$  am Arsenatom zu  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeAs}(\text{H})\text{C}(\text{Ph})\text{NMe}_2]\text{BF}_4$  (**3**) protonieren

bzw. zu  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeAs}(\text{Me})\text{C}(\text{Ph})\text{NMe}_2]\text{SO}_3\text{CF}_3$  (**4**) methylieren. Die stabilen Komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeAs}[\text{M}(\text{CO})_n]\text{C}(\text{Ph})\text{NMe}_2]$  (**5**:  $[\text{M}(\text{CO})_n] = [\text{Fe}(\text{CO})_4]$ ; **6**:  $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ ) wurden durch Reaktion von **2** mit  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  bzw.  $[(Z)\text{-Cycloocten}]\text{Cr}(\text{CO})_5$  gewonnen. Die Verbindungen **2–6** wurden auf elementanalytischem und spektroskopischem Weg (IR,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR) charakterisiert. Die Molekülstruktur von **2** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse ermittelt.

## Synthesis, Structure, and Reactivity of the Ferrioarsaalkene $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeAs}=\text{C}(\text{Ph})\text{NMe}_2]$

**Abstract.** Reaction of equimolar amounts of the carbenium iodide  $[\text{Me}_2\text{N}(\text{Ph})\text{CSMe}]\text{I}$  and  $\text{LiAs}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 1.5 \text{ THF}$  afforded the thermolabile arsaalkene  $\text{Me}_3\text{SiAs}=\text{C}(\text{Ph})\text{NMe}_2$  (**1**), which in situ was converted into the black crystalline ferrioarsaalkene  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeAs}=\text{C}(\text{Ph})\text{NMe}_2]$  (**2**) by treatment with  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeCl}]$ . Compound **2** was protonated by ethereal  $\text{HBF}_4$  to yield  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeAs}(\text{H})\text{C}(\text{Ph})\text{NMe}_2]\text{BF}_4$  (**3**) and methylated by  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$  to give  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeAs}(\text{Me})\text{C}(\text{Ph})\text{NMe}_2]$ -

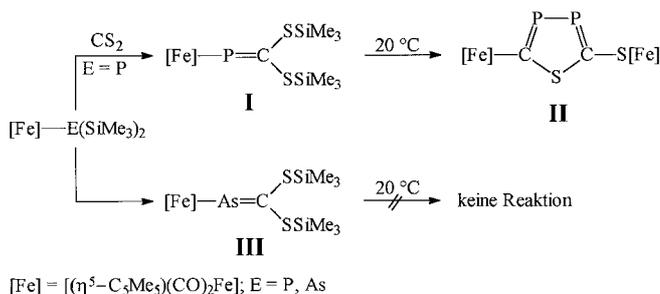
$\text{SO}_3\text{CF}_3$  (**4**).  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeAs}[\text{M}(\text{CO})_n]\text{C}(\text{Ph})\text{NMe}_2]$  (**5**:  $[\text{M}(\text{CO})_n] = [\text{Fe}(\text{CO})_4]$ ; **6**:  $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ ) were isolated from the reaction of **2** with  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  or  $[(Z)\text{-cyclooctene}]\text{Cr}(\text{CO})_5$ , respectively. Compounds **2–6** were characterized by means of elemental analyses and spectroscopy (IR,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR). The molecular structure of **2** was determined by X-ray diffraction analysis.

**Keywords:** Alkylation; Arsaalkenes; Chromium; Iron

### 1 Einleitung

Seit der Entdeckung von PC-Mehrfachbindungen im hochreaktiven  $\text{HC}\equiv\text{P}$  durch Gier [1], in den Phosphamethincyaninen durch Dimroth et al. [2] sowie im 2,4,6-Triphenylphosphinin durch Märkl [3] hat sich die Chemie von Phosphor-Kohlenstoff-Mehrfachbindungssystemen stürmisch entwickelt [4]. Demgegenüber existieren nur relativ wenige Verbindungen mit Arsen-Kohlenstoff-Doppelbindungen [5] und bisher nur ein wohldefiniertes und bei Raumtemperatur stabiles Arsaalkin,  $\text{Mes}^*\text{C}\equiv\text{As}$  [6]. Im Rahmen systematischer Untersuchungen zur Chemie von Metallophos-

pha- und Metalloarsaalkenen haben wir neben Analogien auch signifikante Unterschiede im Reaktionsverhalten beider Verbindungstypen festgestellt. Während sich das Phosphaalken **I** nicht unzersetzt isolieren läßt, sondern zum Heterocyclus **II** abreagiert [7], ist das Arsaalken **III** unter vergleichbaren Bedingungen isolierbar und unter Inertgas bei 4 °C mehrere Wochen unzersetzt lagerfähig [7].

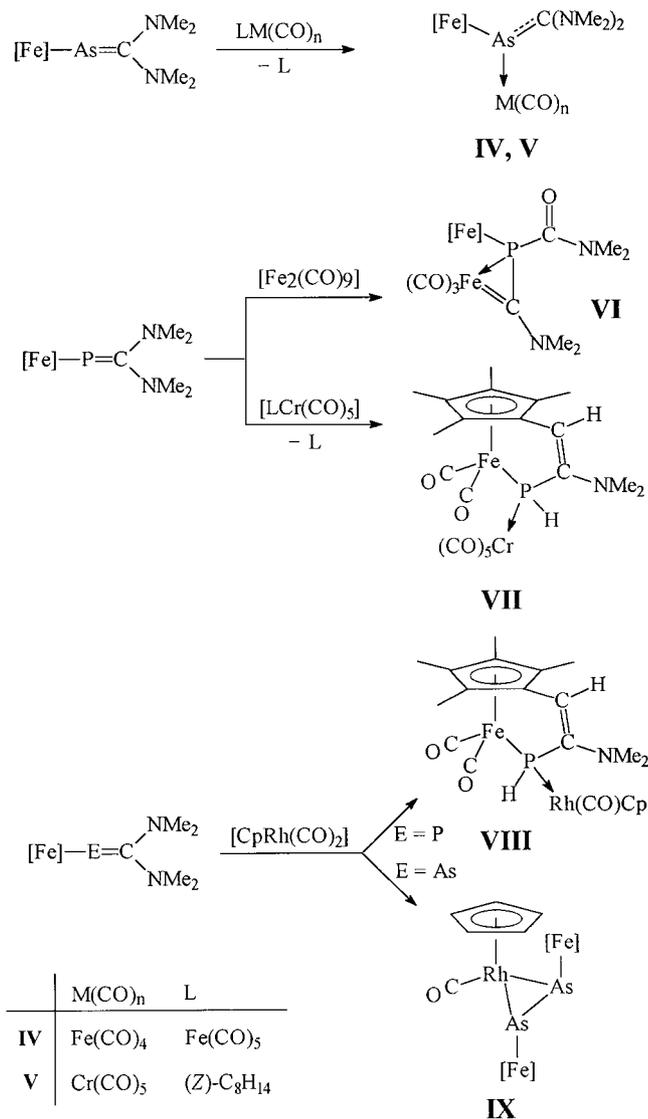


**Scheme 1**

\* Prof. Dr. L. Weber  
Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld  
Universitätsstraße 25  
D-33615 Bielefeld  
Fax: 052 01/1 06-61 46  
E-mail: lothar.weber@uni-bielefeld.de

Auch die Koordinationschemie von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-E=C}(\text{NMe}_2)_2]$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) weist Unterschiede auf:

Das Arsaalken bildet mit  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  oder  $[(\text{Z})\text{-Cycloocten}]\text{Cr}(\text{CO})_5]$  die isolierbaren, stabilen Komplexe **IV** und **V** [8]. Demgegenüber reagiert das Ferriphosphaalken mit  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  zum  $\eta^2$ -Phosphinocarbon-Komplex **VI** und mit  $[(\text{Z})\text{-Cycloocten}]\text{Cr}(\text{CO})_5]$  zum Kondensationsprodukt **VII** [9, 10]. Ähnlich verläuft auch die Reaktion von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2]$  und **I**.



**Scheme 2**

Das Ferriarsaalken **II** aber wird von der Rhodiumverbindung in den  $\eta^2$ -Diarsenrhodium-Komplex **IX** übergeführt [11].

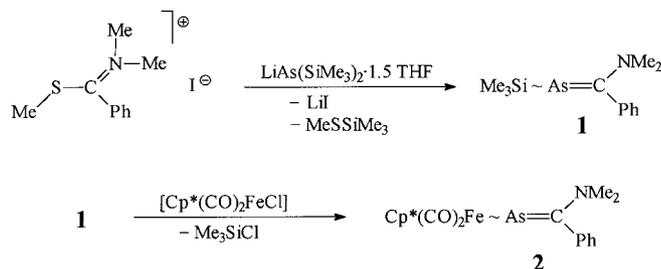
Vor kurzem berichteten wir über die Synthese von Ferriphosphaalkenen des Typs  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{-}$

$\text{FeP}=\text{C}(\text{NR}^1_2)\text{R}^2]$  ( $\text{NR}^1_2 = \text{NMe}_2, \text{NC}_5\text{H}_{10}$ ;  $\text{R}^2 = \text{Ph}, t\text{Bu}$ ) [12] und deren Reaktivität gegenüber Protonensäuren, Alkylierungsmitteln und Carbonylmetall-Komplexen [13].

Wir wollten nun prüfen wie entsprechend substituierte Arsaalkene mit den genannten Elektrophilen reagieren.

## 2 Ergebnisse und Diskussionen

Für die Synthese von Ferriarsaalkenen mit nur einem Aminosubstituenten am  $\text{As}=\text{C}$ -Baustein bietet sich die gleiche Strategie an, die sich schon bei der Bildung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeAs}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2]$  bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}=\text{C}(\text{Ph})\text{NMe}_2]$  bewährt hat. Das hierfür benötigte, am Arsenatom silylierte, Arsaalken entsteht bei der Umsetzung äquimolarer Mengen des Carbenium-Iodids  $[(\text{Me}_2\text{N})(\text{MeS})(\text{Ph})\text{C}]\text{I}$  [14] und  $\text{LiAs}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 1.5 \text{ THF}$  [15] in einem Dimethoxyethan (DME)/*n*-Pentan-Gemisch im Intervall von  $-78^\circ\text{C}$  bis Raumtemperatur. Dabei nimmt die Reaktionsmischung eine orangefarbene Färbung an. Wegen der ausgeprägten Thermolabilität wird Verbindung **1** nicht isoliert, sondern nach dem Abfiltrieren und Verdünnen des Filtrats mit Pentan zur Weiterreaktion mit festem  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeCl}]$  [16] versetzt. Nach 16 h Reaktionszeit läßt sich aus der dunklen Lösung das schwarze, kristalline Arsaalken  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeAs}=\text{C}(\text{Ph})\text{NMe}_2]$  (**2**) in 58% Ausbeute isolieren.



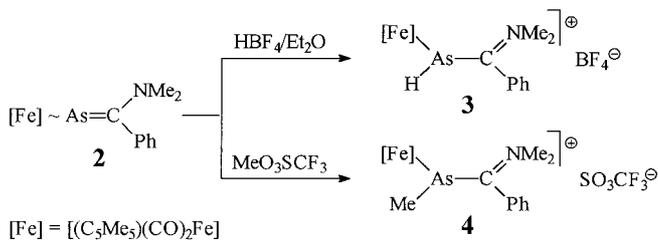
**Scheme 3**

Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR Spektrum von **1** wird das Singulett bei  $\delta = 216.8$  dem Kohlenstoffatom der  $\text{As}=\text{C}$ -Doppelbindung zugeordnet. Im Ferriarsaalken **2** wird diese Resonanz zu höherem Feld verschoben ( $\delta = 213.5$ ). Demgegenüber liegen die entsprechenden Resonanzen in  $\text{Me}_3\text{SiAs}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$  ( $\delta = 213.5$ ) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeAs}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2]$  ( $\delta = 214.8$ ) deutlich näher beieinander [17]. In den Phosphaalkenen  $\text{Me}_3\text{SiP}=\text{C}(\text{Ph})(\text{NMe}_2)$  und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{-FeP}=\text{C}(\text{Ph})\text{NMe}_2]$  geben die entsprechenden  $^{13}\text{C}$ -Kerne zu Dubletts bei  $\delta = 204.7$  ( $^1J_{\text{PC}} = 65.2 \text{ Hz}$ ) und  $\delta = 199.8$  ( $^1J_{\text{PC}} = 84.3 \text{ Hz}$ ) Anlaß [12]. Während im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - wie auch im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **1** für die beiden Methylgruppen am Stickstoffatom zwei Singulett bei  $\delta^{13}\text{C} = 41.5$  und  $44.4$  bzw.  $\delta^1\text{H} = 2.15$

und 3.10 beobachtet werden, treten in den Spektren für **2** hierfür jeweils nur ein Singulett bei  $\delta^{13}\text{C} = 44.0$  bzw.  $\delta^1\text{H} = 2.82$  auf. Die Resonanzen für die Carbonylliganden von **2** geben sich durch ein Singulett bei  $\delta = 218.9$  zu erkennen. Im Vergleich hierzu sind die Carbonylsignale im  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeAs}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2]$  ( $\delta = 221.4$ ) entschirmt.

Offenbar wird vom As=C(Ph)NMe<sub>2</sub>-Liganden weniger Elektronendichte auf das [Fe(CO)<sub>2</sub>]-Fragment übertragen als von der As=C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe. Dieser Befund spiegelt sich in den IR-Spektren von **2** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeAs}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2]$  wieder, wo im Bereich der CO-Valenzschwingungen intensive Banden bei  $\nu = 1982$  und  $1933\text{ cm}^{-1}$  (**2**) bzw.  $1979$  und  $1921\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten sind.

Die Reaktion des Ferrioarsaalkens  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeAs}=\text{C}(\text{Ph})\text{NMe}_2]$  (**2**) mit der äquimolaren Menge an etherischer Tetrafluorborsäure (54%) in Diethylether bei  $-40^\circ\text{C}$  liefert das orangefarbene Salz **3** in 92% Ausbeute.



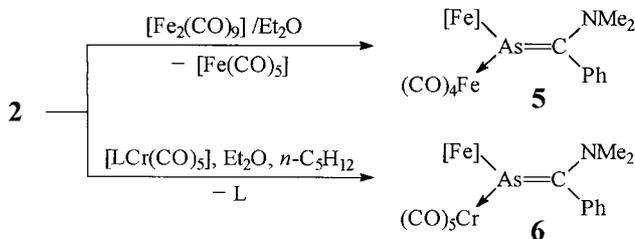
#### Schema 4

Die Protonierung am Arsenatom von **2** ergibt sich aus den Spektren von **3**. So zeigt das IR-Spektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) eine schwache scharfe Bande bei  $\tilde{\nu} = 2091\text{ cm}^{-1}$ , die wir einer AsH-Valenzschwingung zuordnen. Im IR-Spektrum (KBr) von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeAs}(\text{H})-\text{C}(\text{NMe}_2)_2]\text{BF}_4$  trat diese Bande bei  $\tilde{\nu} = 2088\text{ cm}^{-1}$  auf [18]. Das am Arsenatom gebundene Wasserstoffatom wird im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **3** bei  $\delta = 2.95$  ppm beobachtet, was gut mit der entsprechenden Resonanz in  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeAs}(\text{H})-\text{C}(\text{NMe}_2)_2]\text{BF}_4$  ( $\delta = 2.84$ ) übereinstimmt. Die Signale der N-Methylgruppen werden bei der Protonierung von **2** kräftig entschirmt und treten in **3** bei  $\delta^1\text{H} = 3.42$  und  $3.66$  bzw.  $\delta^{13}\text{C} = 48.2$  und  $49.6$  auf. Das trigonal-planare Kohlenstoffatom am Arsen wird bei der Protonierung von **2** ( $\delta^{13}\text{C} = 213.5$ ) stark zu tiefem Feld verschoben (**3**:  $\delta^{13}\text{C} = 225.2$ ). Bei der Protonierung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeAs}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2]$  ( $\delta^{13}\text{C} = 214.77$ ) wird dieser Kern dagegen stärker abgeschirmt und tritt im Ion  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeAs}(\text{H})\text{C}(\text{NMe}_2)_2]^+$  bei  $\delta^{13}\text{C} = 199.99$  ppm in Resonanz. Wie in **2** und **3** ist auch die Protonierung des Phosphaalkens  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}=\text{C}(\text{Ph})\text{NMe}_2]$  ( $\delta^{13}\text{C} = 199.8$ ) zu  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{H})\text{C}(\text{Ph})\text{NMe}_2]^+$  mit einer Entschirmung des trigonal-planaren C-Atoms verbunden ( $\delta^{13}\text{C} = 217.6$ ) [13]. Im Kation von **3** geben die Carbonylliganden

zu einem Singulett bei  $\delta^{13}\text{C} = 215.3$  Anlaß und sind gegenüber **2** ( $\delta = 218.9$ ) zu hohem Feld verschoben. Entsprechend treten im IR-Spektrum (KBr) von **3** die beiden intensiven Banden der  $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen bei kürzeren Wellen ( $\tilde{\nu} = 2001$  vs,  $1952\text{ vs cm}^{-1}$ ) als im neutralen Molekül **2** ( $\tilde{\nu} = 1982$  vs,  $1933\text{ vs cm}^{-1}$ ) auf.

Die Methylierung am As-Atom von **2** gelingt durch Umsetzung mit der äquimolaren Menge an Trifluormethansulfonsäure-methylester in Diethylether bei  $-40^\circ\text{C}$ . Das Methylierungsprodukt **4** fällt dabei als orangefarbenes Pulver in 81% Ausbeute an. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **4** zeigt für die Methylgruppen am As- und N-Atom drei Singulets bei  $\delta = 0.79$ ,  $3.37$  und  $3.58$ . Ihre  $^{13}\text{C}$ -Kerne werden im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 8.2$ ,  $47.2$  und  $48.3$  als Singulets beobachtet. Gegenüber **2** und **3** wird die Resonanz des trigonal-planaren C-Atoms am Arsenatom weiter zu tiefen Feld verschoben und tritt in **4** bei  $\delta^{13}\text{C} = 233.0$  auf. Resonanzen für die Carbonylliganden waren nicht aufzufinden. Das IR-Spektrum von **4** zeigt im Bereich der Carbonylvalenzschwingungen zwei starke Banden bei  $\tilde{\nu} = 2001$  und  $1954\text{ cm}^{-1}$ .

Setzt man äquimolare Mengen **2** und  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  in Diethylether bei Raumtemperatur um, so läßt sich der Tetracarbonylisen-Komplex **5** als schwarzes Pulver in 73% Ausbeute erhalten.



#### Schema 5

Hier ist bemerkenswert, daß die Umsetzung des formal analogen Ferriophosphaalkens  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}=\text{C}(\text{Ph})\text{NMe}_2]$  mit  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  zu keinem definierten Produkt geführt hat. Im Bereich der Carbonylvalenzschwingungen treten im IR-Spektrum von **5** intensive Banden bei  $\tilde{\nu} = 2005$ ,  $1919$ ,  $1904$ ,  $1871\text{ cm}^{-1}$  auf, die wir der  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ -Einheit zuordnen. Das IR-Spektrum von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeAs}[\text{Fe}(\text{CO})_4]\text{C}(\text{NMe}_2)_2]$  zeigt entsprechende Banden bei  $\tilde{\nu} = 2000$ ,  $1927$ ,  $1911$  und  $1888\text{ cm}^{-1}$  [8]. Die beiden CO-Liganden des  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}]$ -Fragments von **5** geben zu Banden bei  $\tilde{\nu} = 1982$  und  $1936\text{ cm}^{-1}$  Anlaß, während sich in  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{As}[\text{Fe}(\text{CO})_4]\text{C}(\text{NMe}_2)_2]$  die Gleich- und Gegentaktschwingungen der  $[\text{Fe}(\text{CO})_2]$ -Gruppe durch starke Banden bei  $\tilde{\nu} = 1974$  und  $1937\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen geben. Aus diesen Daten geht hervor, daß der Organoarsenligand kaum Elektronendichte auf das  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}]$ -

Fragment überträgt. Ein vergleichbares Bild liefert auch die Analyse der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **2** und **5** im Bereich der CO-Liganden, deren Resonanzen sich nur geringfügig unterscheiden (**2**:  $\delta = 218.9$ ; **5**:  $\delta = 217.8$ ). Die  $^{13}\text{C}$ -Kerne der Carbonylliganden am  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ -Fragment führen zu einem Singulett bei  $\delta = 219.2$ . Die Resonanz des am Arsenatom gebundenen  $\text{sp}^2$ -hybridisierten C-Atoms wird bei  $\delta = 234.4$ , also wiederum bei deutlich tieferem Feld als in **2**, beobachtet. Aufgrund der spektroskopischen Daten postulieren wir für **5** eine ähnliche Molekülstruktur wie für  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeAs}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}\text{C}(\text{NMe}_2)_2]$  wo das Ferrioarsalken über das As-Atom  $\eta^1$ -koordiniert ist, und eine axiale Position in einer trigonalen Pyramide einnimmt.

Bei der Reaktion von **2** mit der äquivalenten Menge an  $[(\text{Z})\text{-Cycloocten}]\text{Cr}(\text{CO})_5$  in einem Diethylether/*n*-Pentangemisch läßt sich nach 2 h der Pentacarbonylchrom-Komplex **6** als schwarzer Feststoff in 45% Ausbeute gewinnen. Im IR-Spektrum der Substanz ordnen wir starke Banden bei  $\tilde{\nu} = 2032, 1960, 1916, 1893$  und  $1875\text{ cm}^{-1}$  der  $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Gruppe zu. Sie erscheinen bei geringfügig kürzeren Wellen als jene im Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeAs}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}\text{C}(\text{NMe}_2)_2]$  [ $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2029, 1911, 1891, 1858\text{ cm}^{-1}$ ] [10]. Gleich- und Gegentaktschwingungen der  $[\text{Fe}(\text{CO})_2]$ -Gruppe führen zu Banden bei  $\tilde{\nu} = 1976$  und  $1929\text{ cm}^{-1}$ . Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **6** werden die Kohlenstoffatome der  $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Einheit als Singulett bei  $\delta = 221.5$  ( $\text{CO}_{\text{eq}}$ ) und  $227.9$  ( $\text{CO}_{\text{ax}}$ ) beobachtet. Ein Singulett bei  $\delta = 217.7$  wird beiden CO-Liganden am Eisenzentrum zugeordnet. Auch hier wird gegenüber **2** nur eine geringe Verschiebung zu hohem Feld beobachtet. Das Singulett für das Methylenkohlenstoffatom in **6** ( $\delta = 236.6$ ) ist verglichen mit jenem in **2** ( $\delta = 213.5$ ) stark zu tiefem Feld verschoben. In  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeAs}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2]$  ( $\delta^{13}\text{CAs} = 214.8$ ) und dessen  $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Addukt ( $\delta^{13}\text{CAs} = 214.3$ ) sind die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen dieses Kohlenstoffatoms praktisch identisch [8].

### 3 Röntgenstrukturanalyse von **2**

Einkristalle von **2** wurden aus Diethylether bei  $-28^\circ\text{C}$  gezüchtet. Verbindung **2** kristallisiert ebenso wie sein Phosphoranalogon in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pca2_1$ . Die Molekülstrukturen von **2** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}=\text{C}(\text{Ph})\text{NMe}_2]$  [12] sind sehr ähnlich. **2** besitzt eine verzerrte Klavierstuhlgeometrie [ $\text{As}(1)\text{-Fe}(1)\text{-C}(11)$   $91.9(2)^\circ$ ;  $\text{As}(1)\text{-Fe}(1)\text{-C}(12)$   $91.3(2)^\circ$ ;  $\text{C}(11)\text{-Fe}(1)\text{-C}(12)$   $96.5(3)^\circ$ ] (Abbildung 1). Zwei der Beine werden durch nahezu lineare Carbonylliganden repräsentiert [ $\text{Fe}(1)\text{-C}(11)\text{-O}(1)$   $173.9(6)^\circ$ ;  $\text{Fe}(1)\text{-C}(12)\text{-O}(2)$   $176.2(7)^\circ$ ]. Der Organoarsenligand ist mit der  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}]$ -Einheit über eine Fe-As-Einfachbindung von  $242.46(10)\text{ pm}$  verbunden. Dieser Wert ist gut mit der Fe-As-Bindungslänge in

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-As}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2]$  [17] vergleichbar [ $244.3(2)\text{ pm}$ ]. Das gleiche gilt innerhalb der dreifachen Standardabweichung auch für die Atomabstände der AsC-Doppelbindung in beiden Molekülen (**2**:  $184.9(7)\text{ pm}$  und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-As}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2]$ :  $187.6(8)\text{ pm}$ ). Die As=C-Bindungslänge von **2** liegt zwischen der in  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-As}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{-}(\text{tBu})]$  [ $1.821(2)\text{ \AA}$ ] [21] und jener in  $\text{CF}_3\text{As}=\text{C}(\text{F})\text{NET}_2$  [ $1.867(9)\text{ \AA}$ ] [22]. Quantenchemische Berechnungen für  $\text{HAs}=\text{CH}_2$  ergaben eine Doppelbindungslänge von  $1.79\text{ \AA}$  [23]. Die Aufweitung der As=C-Bindung in **2** wird durch die  $\pi$ -Konjugation mit dem freien Elektronenpaar am planaren Stickstoffatom N(1) [Winkelsumme  $356.4(6)^\circ$ ] plausibel. Im Einklang hiermit ist die Bindung N(1)-C(19) mit  $1.393(8)\text{ \AA}$  gegenüber dem berechneten Wert für eine  $\text{C}_{\text{sp}}\text{-N}_{\text{sp}}$ -Einfachbindung ( $1.45\text{ \AA}$ ) verkürzt. Die Atome Fe, As, C(19) und N(1) liegen dabei nahezu in einer Ebene [Torsionswinkel  $\text{Fe}(1)\text{-As}(1)\text{-C}(19)\text{-N}(1) = 171.8(5)^\circ$ ]. Gleiches gilt für die Atome Fe(1), As(1), C(19) und C(13) [Torsionswinkel =  $3.4(7)^\circ$ ]. Die As=C-Bindung besitzt wie in  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}=\text{C}(\text{Ph})\text{NMe}_2]$  die (*E*)-Konfiguration, bei der das Fe-Atom und die Phenylgruppe dieselbe Seite des Moleküls einnehmen. Die Winkel  $\text{Fe}(1)\text{-As}(1)\text{-C}(19)$  [ $116.01(19)^\circ$ ] und  $\text{As}(1)\text{-C}(19)\text{-C}(13)$  [ $127.0(5)^\circ$ ] sind wahrscheinlich aufgrund von sterischer Spannung signifikant verschieden. Der Phenylring ist aus der Ebene durch die Atome Fe(1), As(1) und C(19) um  $70.0(2)^\circ$  herausgedreht. Der Bindungswinkel am As-Atom in **2** ist praktisch mit jenem in  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-As}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2]$  [ $116.2(3)^\circ$ ] identisch. Im Gegensatz hierzu beträgt der entsprechende Winkel in  $\text{CF}_3\text{As}=\text{C}(\text{F})\text{NET}_2$  nur  $94.3(4)^\circ$  und ähnelt damit dem berechneten Wert für den Winkel H-As-C von  $96.7^\circ$  im Grundkörper  $\text{HAs}=\text{CH}_2$ .

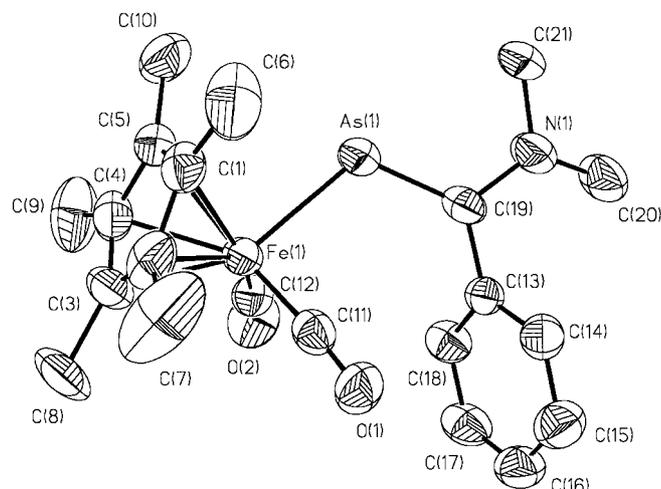


Abb. 1 Molekülstruktur von **2** im Kristall.

**Tabelle 1** Ausgewählte Bindungslängen/pm und -winkel/ $^\circ$  von **2**

Fe–As(1)	242.46(10)	As(1)–Fe–C(11)	91.9(2)
Fe–C(11)	172.9(7)	As(1)–Fe–C(12)	91.3(2)
Fe–C(12)	175.3(8)	C(11)–Fe–C(12)	96.5(3)
As(1)–C(19)	184.9(7)	Fe–C(11)–O(1)	173.9(6)
N(1)–C(19)	139.3(8)	Fe–C(12)–O(2)	176.2(7)
N(1)–C(20)	143.3(10)	Fe–As(1)–C(19)	116.01(19)
N(1)–C(21)	147.2(9)	As(1)–C(19)–N(1)	119.0(5)
C(13)–C(19)	147.8(9)	As(1)–C(19)–C(13)	127.0(5)
O(1)–C(11)	118.0(8)	N(1)–C(19)–C(13)	113.8(6)
O(2)–C(12)	115.6(9)	C(19)–N(1)–C(20)	123.5(6)
		C(19)–N(1)–C(21)	118.4(6)
		C(20)–N(1)–C(21)	114.5(6)

**Tabelle 2** Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von **2**

Summenformel	$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{AsFeNO}_2$
Molmasse/g · mol $^{-1}$	455.20
Meßtemperatur/K	223(2)
Kristallgröße/mm $^3$	0.1 × 0.1 × 0.2
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pca2_1$
Zellparameter	
<i>a</i> /pm	1400.19(19)
<i>b</i> /pm	854.73(12)
<i>c</i> /pm	1758.5(2)
Zellvolumen/nm $^3$	2.1046(5)
<i>Z</i>	4
$d_{\text{ber.}}/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.437
Strahlung	MoK $\alpha$
$\mu/\text{mm}^{-1}$	2.291
Meßgerät	Siemens SMART CCD
Meßbereich	$2.32 \leq \theta \leq 28.28$
gemessene Reflexe	13020
unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}}$ )	4950/0.0524
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4950
Absorptionskorrektur	SADABS
Zahl der Parameter	236
$R_1$ für Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	0.0591
$wR(F^2)$ , alle Reflexe	0.1553
Restelektronendichte/e/pm $^3$ (min/max)	–1.000/0.741
Strukturlösungs- und Verfeinerungsprogramme	SHELXL97

Die kristallographischen Daten zur Struktur sind beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenfrei unter der Nr. CCDC-159169 (**2**) beim The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: int.code +(1223)336-033; e-mail: teched@chemcryst.cam.ac.uk) angefordert werden.

## 4 Experimenteller Teil

Alle präparativen Arbeiten sowie die Aufnahme der Spektren erfolgte unter  $\text{N}_2$ -Schutzgas in  $\text{N}_2$ -gesättigten absolut wasserfreien Lösungsmitteln. Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift erhalten:  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeCl}]$  [16],  $\text{LiAs}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 1.5 \text{ THF}$  [15],  $[(\text{Me}_2\text{N})(\text{MeS})(\text{Ph})\text{C}]^+\text{I}^-$  [14],  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  [19] und  $[(\text{Z})\text{-Cycloocten}]\text{Cr}(\text{CO})_5$  [20]. Etherische  $\text{HBF}_4$  (54%) und  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$ , wurden gekauft (Aldrich) und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

**$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FePAs}=\text{C}(\text{Ph})\text{NMe}_2]$  (**2**):** Zur Suspension des Carbenium-Salzes  $[(\text{Me}_2\text{N})(\text{MeS})(\text{Ph})\text{C}]\text{I}$  (3.60 g, 11.7 mmol) in einem Gemisch aus 20 ml *n*-Pentan und 20 ml 1,2-Dimethoxyethan (DME) wird innerhalb einer Stunde bei  $-78^\circ\text{C}$  die Lösung von 3.94 g (11.7 mmol)  $\text{LiAs}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 1.5 \text{ THF}$  in 40 ml DME getropft. Die orangerote Suspension wird auf  $-20^\circ\text{C}$  erwärmt und filtriert. Das Filtrat wird mit

150 ml *n*-Pentan verdünnt und anschließend mit 2.31 g (8.2 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}]$  versetzt. Der Ansatz wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt und dann auf die Hälfte seines Volumens eingengt. Man filtriert und wäscht den Filtrerrückstand mit Diethylether (3 × 20 ml). Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit und 16 h bei  $10^{-3}$  mbar getrocknet. Man nimmt den Rückstand mit 50 ml Diethylether auf, filtriert über gut ausgeheiztes  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und lagert das Filtrat 48 h bei  $-28^\circ\text{C}$ , wonach 2.16 g (58%) **2** als schwarze Kristalle erhalten werden.

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{AsFeNO}_2$  (455.21); C 54.64 (ber. 55.41); H 5.99 (5.76); N 2.95 (3.08)%.

IR (Nujol):  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  1982 vs, 1933 vs  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.50$  [s, 15 H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ], 2.82 (s, 6 H,  $\text{NCH}_3$ ), 7.04–7.49 (m, 5 H, Ph). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 9.2$  [s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ], 44.0 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 94.6 [s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ], 126.6–128.7 (s, Ph), 147.6 (s, Ph), 213.5 (s, As=C), 218.9 (s, CO).

MS/EI (m/z): 455 ( $\text{M}^+$ , 20%), 427 ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ , 15%), 399 ( $\text{M}^+ - 2 \text{CO}$ , 24%), 378 ( $\text{M}^+ - \text{Ph}$ , 14%).

Das intermediär gebildete Aarsaalken  $\text{Me}_3\text{SiAs}=\text{C}(\text{Ph})\text{NMe}_2$  wurde wegen seiner Thermolabilität nicht in Substanz isoliert. In  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösung ist das mit  $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$  verunreinigte Aarsaalken bei  $20^\circ\text{C}$  ca 6 h unzersetzt haltbar.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.13$  (s, 9 H,  $\text{SiCH}_3$ ), 2.15 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.10 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 6.96–7.06 (m, 5 H, Ph). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.1$  (s,  $\text{SiCH}_3$ ), 41.5 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 44.4 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 126.4 (s, Ph), 131.1 (s, Ph), 145.8 (s, Ph), 216.8 (s, As=C).

**$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeAs}(\text{H})\text{C}(\text{NMe}_2)\text{Ph}]\text{BF}_4$  (**3**):** Eine auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung von 0.40 g (0.9 mmol)  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeAs}=\text{C}(\text{Ph})\text{NMe}_2$  in 20 ml Diethylether wird mit 0.08 g (0.9 mmol) etherischer  $\text{HBF}_4$  versetzt. Nach 1 h wird die orangefarbene Suspension auf Raumtemperatur erwärmt und filtriert. Der Filterkuchen wird gewaschen (2 × 15 ml Diethylether) und getrocknet. Man erhält 0.43 g (92%) **3** als orangefarbenes Pulver.

$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{AsBF}_4\text{FeNO}_4$  (543.02); C 45.90 (ber. 46.45); H 5.27 (5.01); N 2.56 (2.58)%.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}(\text{AsH})$  2093 w, 2064 w,  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  2001 vs, 1952 vs,  $\tilde{\nu}(\text{BF})$  1095 s, 1057 vs, 1040  $\text{cm}^{-1}$ . – IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu}(\text{AsH})$  2091 w,  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  2003 vs, 1954 vs  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.75$  [s, 15 H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ], 2.95 (s, 1 H, AsH), 3.42 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.66 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 7.24–7.51 (m, 5 H, Ph). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 9.6$  [s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ], 48.2 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 49.6 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 97.4 [s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ], 124.9 (s, Ph), 129.4 (s, Ph), 131.8 (s, Ph), 139.3 (s, Ph), 215.3 (s, CO), 225.2 (s, As=C).

MS/ESI pos. (m/z): 456 ( $\text{M}^+ - \text{BF}_4$ , 100%).

**$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeAs}(\text{Me})\text{C}(\text{Ph})\text{NMe}_2]\text{SO}_3\text{CF}_3$  (**4**):** Bei  $-40^\circ\text{C}$  wird eine Lösung von 0.13 g (0.8 mmol)  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$  in 10 ml Diethylether zur Lösung von 0.35 g (0.8 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeAs}=\text{C}(\text{Ph})\text{NMe}_2]$  (**2**) in 15 ml Diethylether getropft. Es wird filtriert, mit Diethylether (2 × 20 ml) gewaschen und getrocknet. Man erhält 0.41 g (86%) **4** als orangefarbenes Pulver.

$\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{AsF}_3\text{FeNO}_5\text{S}$  (619.32); C 44.36 (ber. 44.61); H 4.56 (4.61); N 2.21 (2.26)%.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  2001 vs, 1954 vs  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 0.79$  (s, 3 H,  $\text{AsCH}_3$ ), 1.86 [s, 15 H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ], 3.37 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.58 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 7.46–7.57 (m, 5 H, Ph). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8.2$  ( $\text{AsCH}_3$ ), 9.8 [s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ], 47.2 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 48.3 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 97.9 [s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ], 122.7 (s, Ph), 130.0 (s, Ph), 130.5 (s, Ph), 136.5 (s, Ph), 233.0 (s, As=C). Resonanzen für die Carbonylliganden waren nicht erkennbar.

MS/ESI pos. (m/z): 470 ( $\text{M}^+ - \text{SO}_3\text{CF}_3$ , 100%); MS/ESI neg. (m/z): 149 ( $\text{SO}_3\text{CF}_3^-$ , 100%).

**$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeAs}[\text{Fe}(\text{CO})_4]\text{C}(\text{Ph})\text{NMe}_2]$  (**5**):** Die Lösung von 0.60 g (1.3 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeAs}=\text{C}$

(Ph)NMe<sub>2</sub>] (**2**) in 30 ml Diethylether wird bei Raumtemperatur mit 0.48 g (1.3 mmol) [Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>] versetzt und solange gerührt bis sämtliches Carbonyl in Lösung gegangen ist (ca. 4 h). Es wird filtriert und der schwarze Filterkuchen zweimal mit je 10 ml kaltem *n*-Pentan (0 °C) gewaschen. Man erhält 0.59 g **5** (73%) als schwarzes Pulver.

C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>AsFe<sub>2</sub>NO<sub>6</sub> (623.00); C 44.31 (ber. 48.19), H 4.37 (4.21), N 2.25 (2.25)%.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$ [Fe(CO)<sub>4</sub>] 2005 vs, 1919 vs, 1904 vs, 1871 vs,  $\tilde{\nu}$ [Fe(CO)<sub>2</sub>] 1982 vs, 1936 vs cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 1.70 [s, 15 H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 3.52 (s, 6 H, NCH<sub>3</sub>), 7.18–7.38 (m, 5 H, Ph). - <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 9.4 [s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 48.0 (s, NCH<sub>3</sub>), 96.1 [s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 126.2 (s, Ph), 128.6 (s, Ph), 130.0 (s, Ph), 142.8 (s, Ph), 217.8 (Cp\*FeCO), 219.2 [s, Fe(CO)<sub>4</sub>], 234.4 (s, As=C).

[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>Fe-As{Cr(CO)<sub>5</sub>}C(Ph)NMe<sub>2</sub>] (**6**): Bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 0.43 g (1.4 mmol) [(*Z*)-Cycloocten]Cr(CO)<sub>5</sub>] in 30 ml *n*-Pentan zur Lösung von 0.46 g (1.4 mmol) [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>FeAs=C(Ph)NMe<sub>2</sub>] (**2**) in 30 ml Diethylether getropft. Nach 2 h Rühren wird von einem schwarzen Niederschlag abfiltriert. Der Filterkuchen wird gewaschen (2 × 5 ml *n*-Pentan) und getrocknet. Man erhält 0.41 g (45%) **6** als schwarzes Pulver.

C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>AsCrFeNO<sub>7</sub> (647.26); C 48.27 (ber. 48.25); H 3.98 (4.05); N 2.07 (2.16)%.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$ [Cr(CO)] 2032 s, 1960 s, 1916 vs, 1893 s, 1875 s,  $\tilde{\nu}$ [Fe(CO)] 1976 vs, 1929 s cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 1.71 [s, 15 H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 3.41 (s, 6 H, NCH<sub>3</sub>), 7.25–7.38 (m, 5 H, Ph). - <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 9.6 [s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 47.8 (s, NCH<sub>3</sub>), 96.1 [s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 126.0 (s, Ph), 128.8 (s, Ph), 129.9 (s, Ph), 144.8 (s, Ph), 217.7 (s, FeCO), 221.5 [s, Cr(CO)<sub>eq</sub>], 227.9 [s, Cr(CO)<sub>ax</sub>], 236.6 (s, As=C).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Besonderer Dank gilt Frau Professor Dr. E. Hey-Hawkins, an deren Lehrstuhl die Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurden.

## Literatur

- [1] T. E. Gier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1769.
- [2] K. Dimroth, P. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 433; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 384.
- [3] G. Märkl, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 846.

- [4] Übersichten: a) K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, „*Phosphorus: The Carbon Copy*“, J. Wiley, Chichester, **1998**; b) M. Regitz, O. Scherer (Hrg.), „*Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*“, Thieme, Stuttgart, **1990**.
- [5] Übersicht: L. Weber, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 367.
- [6] G. Märkl, H. Sejeka, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 264.
- [7] L. Weber, S. Uthmann, B. Torwiehe, R. Kirchoff, R. Boese, D. Bläser, *Organometallics* **1997**, 16, 3188.
- [8] L. Weber, M. H. Scheffer, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 55.
- [9] L. Weber, O. Kaminski, B. Quasdorff, H.-G. Stammler, B. Neumann, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 529, 329.
- [10] L. Weber, B. Quasdorff, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 469.
- [11] L. Weber, M. H. Scheffer, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 291, 311.
- [12] L. Weber, S. Kleinebckel, A. Rühlicke, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1185.
- [13] L. Weber, S. Kleinebckel, T. Haase, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1857.
- [14] F. Stansfield, *J. Chem. Soc., Perkin, Trans. I* **1984**, 2933.
- [15] G. Becker, G. Gutekunst, H. J. Wessely, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 462, 113.
- [16] R. B. King, M. Bisnette, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 8, 287.
- [17] L. Weber, O. Kaminski, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 223.
- [18] L. Weber, M. H. Scheffer, H.-G. Stammler, B. Neumann, W. W. Schoeller, A. Sundermann, K. K. Laali, *Organometallics* **1999**, 18, 4216.
- [19] G. Brauer (Hrg.), „*Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*“, Vol. 3, F. Enke Verlag, Stuttgart, **1981**, S. 1828 f.
- [20] F.-W. Grevels, V. Skibbe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 681.
- [21] L. Weber, G. Meine, R. Boese, D. Bungardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 549, 73.
- [22] T. Albers, J. Grobe, D. Le Van, B. Krebs, M. Läge, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50 b, 94.
- [23] K. D. Dobbs, J. E. Boggs, A. H. Cowley, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 141, 372.