

# Der Zugang zu gemischten $P_nAs_m$ -Ligandkomplexen\*\*

Christoph Schwarzmaier, Michael Bodensteiner, Alexey Y. Timoshkin und Manfred Scheer\*

Professor Bernt Krebs zum 75. Geburtstag gewidmet

**Abstract:** Die Reaktion eines  $P_4$ -Butterfly-Komplexes mit gelbem Arsen ergibt die größten bisher synthetisierten gemischten  $P_nAs_m$ -Ligandkomplexe.  $[(Cp''Fe(CO)_2)_2(\mu,\eta^{1:1}-P_4)]$  reagiert mit  $As_4$  zu  $[(Cp''Fe)_2(\mu,\eta^{4:4}-P_nAs_{4-n})]$  und  $[(Cp''Fe)(\eta^5-P_nAs_{5-n})]$ . Massenspektrometrie liefert zusammen mit NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse eindeutige Belege für die Anordnung der E-Positionen in den *cyclo-E<sub>5</sub>*- und E<sub>4</sub>-Einheiten der Produkte. Weiterhin stimmen die Ergebnisse der DFT-Rechnungen gut mit den experimentellen Befunden überein. Bei der Koordination des E<sub>4</sub>-Komplexes  $[(Cp''Fe)_2(\mu,\eta^{4:4}-P_nAs_{4-n})]$  mit CuCl erfolgt eine Umlagerung der E-Positionen zugunsten einer bevorzugten Phosphorkoordination zu den Kupferatomen in der resultierenden 1D-polymeren Kette.

Seit ihrer Entdeckung im Jahre 1969<sup>[1]</sup> wurden unsubstituierte Ligandkomplexe der schweren Elemente der 15. Gruppe zu einer wichtigen Verbindungsklasse an der Schnittstelle von Hauptgruppen- und Übergangsmetallchemie.<sup>[2]</sup> Da die Atome der 15. Gruppe nur an sich selbst oder an ein Metall gebunden sind, haben sie noch freie Elektronenpaare, die in der Lage sind, an Lewis-acide Metallzentren zu koordinieren. Sie finden nicht nur Verwendung in katalytischen Prozessen,<sup>[3]</sup> es gibt zahlreiche Beispiele von Polymeren,<sup>[4]</sup> supramolekularen Strukturen<sup>[5]</sup> und auch sphärischen Aggregaten,<sup>[6]</sup> die hauptsächlich durch P<sub>n</sub>-Ligandkomplexe gebildet werden.

Es sind viele E<sub>n</sub>-Ligandkomplexe bekannt, in denen E entweder Phosphor oder Arsen repräsentiert, nur wenige Beispiele aber weisen gemischte E<sub>n</sub>E'<sub>m</sub>-Liganden auf (E, E' = P, As, Sb). Über das erste Beispiel wurde von Mays et al. berichtet, die das Anion  $[(CpMo(CO)_2)_2(\mu,\eta^{1:1}-PH_2)]^-$  mit  $AsCl_3$  zur Reaktion brachten, um den gemischten E<sub>2</sub>-Ligandkomplex  $[(CpMo(CO)_2)_2(\mu,\eta^{2:2}-PAs)]$  zu erhalten (Cp = Cyclopentadienyl).<sup>[7]</sup> Zwei Jahre später wurde in unserer Gruppe  $[CpCr(CO)_2(\eta^3-P_2E)]$ <sup>[8]</sup> (E = As, Sb) durch die Re-

aktion von  $[(CpCr(CO)_2)_2(\mu,\eta^{2:2}-P_2)]$  mit  $ECI_3$  synthetisiert. Cummins et al. berichteten über die Herstellung gemischter P<sub>n</sub>As<sub>m</sub>-Ligandkomplexe durch Verwendung des Interpnictid-Moleküls  $P_3As$ <sup>[9]</sup> in Reaktionen mit verschiedenen Übergangsmetallkomplexen und organischen Verbindungen.<sup>[10]</sup> Die gebildeten P<sub>3</sub>As-Ligandkomplexe repräsentieren die größten bisher bekannten gemischten E<sub>n</sub>-Ligandkomplexe. Allerdings war die Suche nach neuen Quellen für die Synthese solcher Verbindungen und insbesondere größerer Einheiten nicht abgeschlossen. Interessanterweise hat niemand gelbes Arsen als alternative Quelle anstelle des bisher genutzten  $AsCl_3$  verwendet (auch  $AsP_3$  wird ausgehend von  $AsCl_3$  synthetisiert), was offensichtlich mit den enormen Schwierigkeiten bei der Herstellung und Handhabung von  $As_4$  zusammenhängt.

Hier berichten wir über die Verwendung von gelbem Arsen zur Synthese neuer gemischter P<sub>n</sub>As<sub>m</sub>-Ligandkomplexe mit einer E<sub>4</sub>- oder *cyclo-E<sub>5</sub>*-Einheit als größte Mitglieder dieser seltenen Klasse von Verbindungen und über ihre Charakterisierung. Weiterhin wird der E<sub>4</sub>-Ligandkomplex verwendet, um eine eindimensionale (1D)-polymere Kette aufzubauen, die ein unterschiedliches Koordinationsverhalten von Phosphor und Arsen gegenüber Lewis-Säuren zeigt.

Es ist bekannt, dass die Thermolyse des  $P_4$ -Butterfly-Komplexes  $[(Cp''Fe(CO)_2)_2(\mu,\eta^{1:1}-P_4)]$  (**1**; Cp'' = 1,2,4-Tri-*tert*-butylcyclopentadienyl) mit weißem Phosphor zu den P<sub>4</sub>- und *cyclo-P<sub>5</sub>*-Ligandkomplexen  $[(Cp''Fe)_2(\mu,\eta^{4:4}-P_4)]$  (**2a**) und  $[(Cp''Fe)(\eta^5-P_5)]$  (**3a**) führt.<sup>[11]</sup> Neuere Daten<sup>[12]</sup> belegen, dass  $[(Cp''Fe)_2(\mu,\eta^{1:1}-P_1)(\mu,\eta^{3:3}-P_3)]$  ein Intermediat dieser Reaktion sein könnte und dass es unter harschen Thermolysebedingungen weiteren Fragmentierungen und Reaggregationen unterliegt. Die Bildung eines P<sub>3</sub>-haltigen Fragmentes wurde bereits von Scherer und Mitarbeitern postuliert, die eine Bildung von  $[(Cp''Fe)(\eta^5-P_3C_2Ph_2)]$  während der Thermolyse von **1** mit dem Acetylenderivat C<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub> beobachteten.<sup>[13]</sup> Um gemischte E<sub>4</sub>- und *cyclo-E<sub>5</sub>*-Ligandkomplexe zu erhalten, wurde **1** mit gelbem Arsen in siedendem Decalin versetzt, bis die Carbonylbanden von **1** im IR-Spektrum verschwanden [Gl. (1)]. Nach der chromatographischen Aufarbeitung wurde der rötlich-braune Feststoff **2** als Mischung der Komplexe **2a**,  $[(Cp''Fe)_2(\mu,\eta^{4:4}-P_3As)]$  (**2b**) und  $[(Cp''Fe)_2(\mu,\eta^{4:4}-P_2As_2)]$  (**2c**) und der grüne Feststoff **3** als Mischung der Komplexe **3a**,  $[(Cp''Fe)(\eta^5-P_4As)]$  (**3b**),  $[(Cp''Fe)(\eta^5-P_3As_2)]$  (**3c**) und  $[(Cp''Fe)(\eta^5-P_2As_3)]$  (**3d**) isoliert.

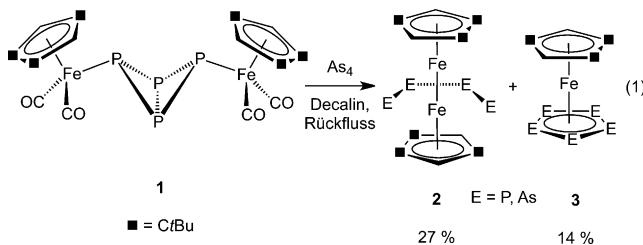
Das Massenspektrum von **2** zeigt Peaks, die den Molekülen **2a–c** entsprechen. **2** kristallisiert als Mischung individueller Verbindungen in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit.<sup>[14]</sup> In diesen Molekülen zeigt jede Position E eine Besetzungsfehl-

[\*] Dr. C. Schwarzmaier, Dr. M. Bodensteiner, Prof. Dr. M. Scheer  
Institut für Anorganische Chemie  
Universität Regensburg  
93040 Regensburg (Deutschland)  
E-Mail: Manfred.Scheer@ur.de

Dr. A. Y. Timoshkin  
Department of Chemistry  
St. Petersburg State University (Russland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. C. Schwarzmaier bedankt sich beim Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201308239> zu finden.

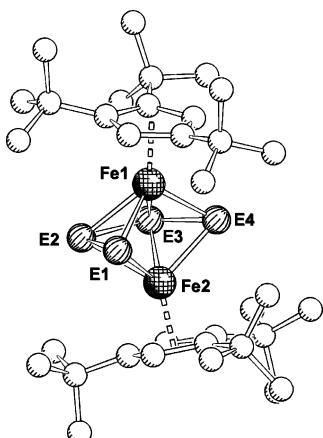


ordnung mit einem variablen P/As-Anteil (Tabelle 1) und führt zur Summenformel  $[(\text{Cp}''\text{Fe})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-As}_{0.48}\text{P}_{3.52})]$ .

Die Molekülstruktur von **2** (Abbildung 1) zeigt eine ci-soide  $\text{E}_4$ -Kette, die zwei  $\{\text{Cp}''\text{Fe}\}$ -Fragmente verbrückt. Der E2-E3-Abstand ist mit  $2.393(1)$  Å größer als die E1-E2- und

**Tabelle 1:** P- und As-Besetzung in den beiden unabhängigen Molekülen  $[(\text{Cp}''\text{Fe})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-P}_n\text{As}_{4-n})]$ , durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt.

Position	Molekül A				Molekül B			
	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
Anteil P [%]	65	85	100	97	95	94	84	85
Anteil As [%]	35	15	0	3	5	6	16	15



**Abbildung 1.** Molekülstruktur von **2**; nur Molekül A abgebildet, Wassermstoffatome sind weggelassen.

E3-E4-Abstände mit  $2.200(1)$  bzw.  $2.098(1)$  Å, was mit der Isolobalanalogie zwischen der  $\text{E}_4^{2-}$ -Kette und dem Butadien sowie einem entsprechenden Doppelbindungscharakter der E1-E2- und E3-E4-Bindungen übereinstimmt. Infolge des As-Anteils in den Positionen E1, E2 und E4 sind die E-E-Bindungen länger als die entsprechenden Bindungen in **2a** ( $2.385(2)$ ,  $2.081(2)$  und  $2.094(2)$  Å).<sup>[11]</sup> Da der As-Anteil an den Positionen E1 und E2 höher ist als an den Positionen E3 und E4, ist die E1-E2-Bindung um  $0.1$  Å länger als die E3-E4-Bindung.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** wurden drei Sätze von Signalen bei  $\delta = 1.22\text{--}1.25$ ,  $1.28\text{--}1.29$  und  $4.43\text{--}4.56$  ppm detektiert, die die beiden leicht unterschiedlichen *tert*-Butylgruppen und die aromatischen Ringprotonen des  $\text{Cp}''$ -Liganden repräsentieren. Jeder Satz besteht aus drei Signalen mit einem integralen Intensitätsverhältnis von  $1:0.32:0.14$ . Da der steigende As-Anteil in den  $\text{E}_4^{2-}$ -Ketten einen Einfluss auf

die chemische Verschiebung der  $\text{Cp}''$ -Protonen hat, können diese Signale den Molekülen **2a**, **2b** und **2c** zugeordnet und somit verwendet werden, um den relativen Anteil der unterschiedlichen Spezies von **2** zu bestimmen. Demzufolge besteht **2** aus  $68\%$  **2a**,  $22\%$  **2b** und  $10\%$  **2c**, was zur Summenformel  $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Fe}_2\text{As}_{0.42}\text{P}_{3.58}$  führt, die sehr gut mit der Zusammensetzung vergleichbar ist, die anhand der Kristallstrukturanalyse berechnet wurde. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum enthält fünf breite Signale, die beim Abkühlen auf  $193$  K keinerlei Feinstruktur zeigen. Für **2a** wurde diese Verbreiterung mit einer fluktuierenden Bindung innerhalb der  $\text{P}_4^{2-}$ -Kette sowie mit der vorübergehenden Bildung eines  $30$ -Valenzelektronen-Tripeldecker-Komplexes begründet.<sup>[15]</sup> Das Signal bei  $\delta = 92$  ppm kann Komplex **2a** zugeordnet werden.<sup>[11]</sup> Die Signale bei  $\delta = 59$  und  $112$  ppm sowie diejenigen bei  $\delta = -13$  und  $212$  ppm zeigen gleiche integrale Intensitäten. Eine weitere Zuordnung dieser Signale zu **2b** und **2c** ist infolge der Verbreiterung und der fehlenden Feinaufspaltung zur Bestimmung von Kopplungskonstanten nicht möglich.

Zur weiteren Bestimmung der unterschiedlichen Konstitutionsisomere von **2b** und **2c** wurden Rechnungen durchgeführt.<sup>[16]</sup> Für **2b** ist die Besetzung der terminalen Positionen der  $\text{E}_4$ -Kette mit Arsen um  $0.5\text{ kJ mol}^{-1}$  gegenüber der Besetzung der inneren Position begünstigt. Im Falle von **2c** sind vier unterschiedliche Isomere möglich, von denen dasjenige mit  $\text{AsAsPP}$  das energetisch günstigste ist. Die Isomere  $\text{PAsAsP}$ ,  $\text{AsPAsP}$  und  $\text{AsPPAs}$  haben eine um  $3.7$ ,  $7.1$  bzw.  $9.4\text{ kJ mol}^{-1}$  höhere Energie, was gut mit den Befunden der Röntgenstrukturanalyse übereinstimmt (Tabelle 1).

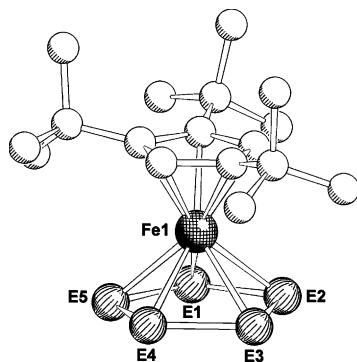
Im Massenspektrum von **3** können die individuellen Komplexe **3a**–**d** detektiert werden. Die Verbindungen kristallisieren als Mischung in der Raumgruppe  $P2_1/c$ .<sup>[14]</sup> Auch hier zeigt das Molekül in der asymmetrischen Einheit eine Besetzungsfehlordnung zwischen Phosphor und Arsen bei den Positionen E (Tabelle 2). Die berechnete Molekülformel im Kristall ist  $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{FeAs}_{0.54}\text{P}_{4.46}$ .

**Tabelle 2:** Durch Röntgenstrukturanalyse bestimmte P- und As-Besetzung in  $[\text{Cp}''\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_n\text{As}_{5-n})]$ .

Position	E1	E2	E3	E4	E5
	Anteil P [%]	83	86	80	98
Anteil As [%]	17	14	20	2	2

In der Molekülstruktur von **3** (Abbildung 2) sind der *cyclo*- $\text{E}_5$ - und der  $\text{Cp}''$ -Ligand fast coplanar (Abweichung  $2^\circ$ ). Die E-E-Bindungen von  $2.146(1)$  Å sind infolge der gemischten P/As-Besetzung der Ringpositionen im Mittel länger als die im reinen **3a** ( $2.08$  Å)<sup>[11]</sup> gefundenen und kürzer als die in  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]$  ( $2.32$  Å) gefundenen As-As-Bindungen.<sup>[17]</sup>

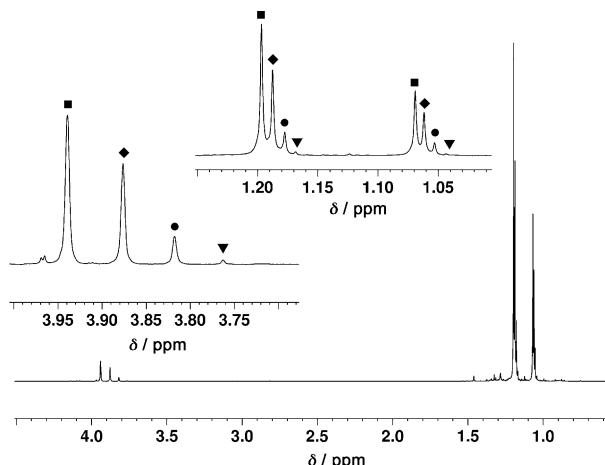
Eine ähnliche Besetzungsfehlordnung wurde für  $[\text{CpFe}(\eta^5\text{-C}_2\text{Bu}_2\text{AsP}_2)\text{W}(\text{CO})_5]$  beschrieben.<sup>[18]</sup> Die P-As-Bindung in diesem Pseudo- $\text{E}_n$ -Ligandkomplex ist mit  $2.161(3)$  Å etwas länger als in **3**; dies kann durch das koordinierende  $\{\text{W}(\text{CO})_5\}$ -Fragment verursacht werden. Die kürzeste Bin-



**Abbildung 2.** Molekülstruktur von **3**; Wasserstoffatome sind weggelassen.

dung ( $2.1078(7)$  Å) in **3** wird zwischen den Positionen E4 und E5 mit dem geringsten Arsenanteil gefunden.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt drei Sätze von Signalen bei  $\delta = 1.04\text{--}1.07$ ,  $1.17\text{--}1.20$  und  $3.76\text{--}3.94$  ppm für den  $\text{Cp}''$ -Liganden, die aus jeweils vier Signalen bestehen. Das integrale Intensitätsverhältnis dieser Signale beträgt  $1:0.63:0.18:0.02$  und wird in jedem der Signalsätze gefunden (Abbildung 3).



**Abbildung 3.**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 K in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von **3** mit markierten Signalen für **3a** (■), **3b** (◆), **3c** (●) und **3d** (▼).

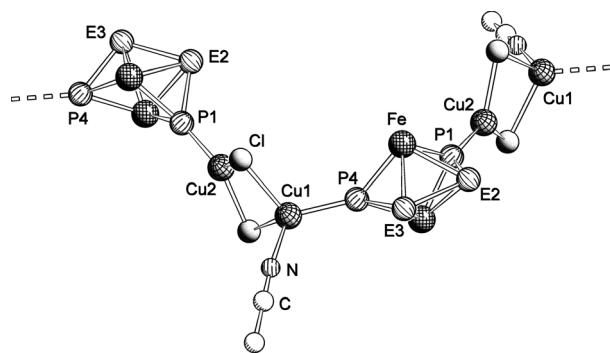
Das am stärksten Hochfeld-verschobene Signal jeder Gruppe kann **3a** zugeordnet werden.<sup>[11]</sup> Der zunehmende Arsengehalt im *cyclo-E<sub>5</sub>*-Liganden scheint für die versetzte Anordnung der Signale verantwortlich zu sein, sodass diese den Komplexen **3b**–**d** zugeordnet werden können. Diese Zuordnung wiederum ermöglicht die Bestimmung der Gesamtzusammensetzung von **3**, indem der Anteil der integralen Intensitäten genutzt wird. Die Mischung der Komplexe **3** besteht zu 54 % aus **3a**, 34 % aus **3b**, 10 % aus **3c** und 2 % aus **3d**. Dies summiert sich zu einer Gesamt molekülformel von  $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{FeAs}_{0.6}\text{P}_{4.4}$  auf, die den Werten der Röntgenstrukturanalyse gut entspricht.

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3** zeigt ein Singulett bei  $\delta = 165$  ppm, das **3a**<sup>[11]</sup> zugeordnet werden kann, sowie Spektren höherer Ordnung von **3b** und **3c** (AA'MM'- bzw.

AA'M'-Spinsystem), die teilweise überlagert sind. Die Simulation der Spektren höherer Ordnung<sup>[16]</sup> lässt auf eine benachbarte Anordnung der drei Phosphoratome in **3c** schließen, wobei keine Schlussfolgerung über die Anordnung von **3d** gezogen werden kann.

Weiterhin zeigen Rechnungen, dass die benachbarte Anordnung der P-Atome mit  $6.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  für **3c** und  $5.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  für **3d** bevorzugt ist. Dieses Resultat ist in guter Übereinstimmung mit der Besetzung von As, die während der Strukturverfeinerung berechnet wurde und den höchsten Arsenanteil an den benachbarten Positionen zeigt (Tabelle 2).

Da  $\text{P}_n$ - und  $\text{As}_n$ -Ligandkomplexe unterschiedliche Koordinationsmodi gegenüber Lewis-aciden Metallfragmenten bevorzugen ( $\sigma$ - versus  $\pi$ -Koordination),<sup>[4–6, 19]</sup> war es von Interesse, das Koordinationsverhalten dieser gemischten Komplexe zu untersuchen. Daher wurde **2** mit zwei Äquivalenten  $\text{CuCl}$  zur Reaktion gebracht, was die polymere 1D-Kettenverbindung  $[(\text{Cp}''\text{Fe})_2(\mu, \eta^{4:4:1:1}\text{-E}_4)\{\text{Cu}(\mu\text{-Cl})\}_2(\text{MeCN})]_\infty$ ·( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )<sub>2</sub> (**4**) in Form brauner kristalliner Stäbe ergab. Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[14]</sup> dieser Kristalle zeigt eine gewellte Kette, in der die  $\{(\text{Cp}''\text{Fe})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-E}_4)\}$ -Einheiten über viergliedrige Ringe von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  verknüpft werden (Abbildung 4).



**Abbildung 4.** Ausschnitt aus der 1D-Struktur von **4**; Wasserstoffatome und  $\text{Cp}''$ -Liganden sind weggelassen.

Während eines der beiden Kupferatome Acetonitrilliganden trägt, um seine Koordinationssphäre zu komplettieren, ist das andere Kupferatom infolge des sterischen Anspruchs der  $\text{Cp}''$ -Liganden nur dreifach koordiniert. Im Unterschied zu **2** zeigen nur die beiden nichtkoordinierenden Positionen E2 und E3 einen Arsenanteil von 10 bzw. 30 %, während ausschließlich Phosphor die koordinierenden Positionen 1 und 4 besetzt. Dies führt zur Molekülformel  $[(\text{Cp}''\text{Fe})_2(\mu, \eta^{4:4:1:1}\text{-As}_{0.4}\text{P}_{3.6})\{\text{Cu}(\mu\text{-Cl})\}_2(\text{MeCN})]_\infty$ . Das Besetzungsmuster ist gegenüber dem von **2** invers, bei dem die terminalen Positionen den höchsten Arsenanteil aufweisen. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass Phosphor eine härtere Lewis-Base als Arsen ist, was die Wechselwirkung des Phosphors mit der eher härteren Lewis-Säure Kupfer sinnvoller macht. Da **2** ein dynamisches Verhalten in Lösung zeigt (siehe oben), kann das Molekül sich selbst umgruppieren und die energetisch günstigste Polymerkette bilden. Somit kann die Koordination an eine Lewis-Base als Methode genutzt werden, um die

Konstitution in diesen großen gemischten  $P_nAs_m$ -Ligandkomplexen zu beeinflussen, und könnte zu deren Trennung verwendet werden.

Das analoge All-Phosphor-Polymer  $[(Cp''Fe)_2(\mu,\eta^{4:1:1}-P_4)\{Cu(\mu-Cl)\}_2(MeCN)]_\infty$  (**5**)<sup>[4b,20]</sup> weist ein ähnliches Kettenmotiv auf wie das in **4** gefundene, mit etwas längeren E-E-Bindungen (2.136(2), 2.149(2) und 2.382(2) Å) als die P-P-Abstände in **5** (2.096(2), 2.102(2) und 2.372(2) Å) infolge der partiellen Arsenbesetzung in **4**. Die Cu1-P4- und Cu2-P1-Abstände von 2.214(2) und 2.151(2) Å sind etwas kleiner als die entsprechenden Abstände in **5** (2.229(1) und 2.163(1) Å).

Fazit: Wir waren in der Lage, die spärlich untersuchte Klasse gemischter  $P_nAs_m$ -Ligandkomplexe mit zwei neuen Beispiele zu ergänzen, die die größten bisher synthetisierten gemischten  $E_n$ -Einheiten aufweisen. Als neue As-Quelle wurde bei der Reaktion mit  $[(Cp''Fe(CO))_2(\mu,\eta^{1:1}-P_4)]$  gelbes Arsen verwendet, was sowohl  $[(Cp''Fe)_2(\mu,\eta^{4:4}-P_nAs_{4-n})]$  als auch  $[(Cp''Fe)(\eta^5-P_nAs_{5-n})]$  ergab. Rechnungen bestätigen die Besetzung der Arsenpositionen, die in Übereinstimmung mit den aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Werten und mit den Atomanordnungen sind, die durch NMR-Spektroskopie bestimmt wurden. Weiterhin wurde  $[(Cp''Fe)_2(\mu,\eta^{4:4}-P_nAs_{4-n})]$  zur Synthese eines 1D-Polymers verwendet, in dem nur die Phosphoratome an die Lewis-Säuren koordinieren, was eine andere Anordnung der Atome ergibt, als sie im Ausgangsstoff gefunden wurde. Die unterschiedliche Koordinationstendenz von Phosphor und Arsen innerhalb eines molekularen Bausteins könnte zu neuen Koordinationsmustern führen und macht diese beiden Elemente für den Aufbau beispielloser Koordinationspolymere und Makromoleküle interessant.

Eingegangen am 19. September 2013  
Online veröffentlicht am 13. November 2013

**Stichwörter:** Arsen ·  $E_n$ -Ligandkomplexe · Hauptgruppenchemie · Koordinationschemie · Phosphor

- [1] A. S. Foust, M. S. Foster, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5631–5633.
- [2] a) M. Scheer, G. Balázs, A. Seitz, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4236–4256; b) B. M. Cossairt, N. A. Piro, C. C. Cummins, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4161–4177; c) M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Peruzzini, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4178–4235; d) K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorous: the carbon copy*, Wiley, Chichester, **1998**.
- [3] F. Mathey, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1616–1643; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1578–1604.
- [4] a) M. Scheer, L. J. Gregoriades, M. Zabel, M. Sierka, L. Zhong, H. Eckert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2775–2782; b) S. Deng, C. Schwarzmaier, U. Vogel, M. Zabel, J. F. Nixon, M. Scheer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4870–4874; c) S. Deng, C. Schwarzmaier, C. Eichhorn, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, M. Zabel, M. Scheer, *Chem. Commun.* **2008**, 4064–4066.
- [5] a) S. Welsch, L. J. Gregoriades, M. Sierka, M. Zabel, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9483–9487; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9323–9326; b) M. Scheer, L. J. Gregoriades, M. Zabel, J. Bai, I. Krossing, G. Brunklaus, H. Eckert, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 282–295; c) L. J. Gregoriades, B. K. Wegley, M. Sierka, E. Brunner, C. Gröger, E. V. Peresypkina,
- [6] a) J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Science* **2003**, *300*, 781–783; b) M. Scheer, A. Schindler, B. P. Johnson, M. Linseis, R. Winter, C. E. Anson, A. V. Virovets, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13386–13387; c) M. Scheer, A. Schindler, C. Gröger, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5148–5151; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5046–5049; d) M. Scheer, A. Schindler, J. Bai, B. P. Johnson, R. Winter, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, V. A. Blatov, M. Sierka, H. Eckert, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2092–2107.
- [7] J. E. Davies, L. C. Kerr, M. J. Mays, P. R. Raithby, P. K. Tompkin, A. D. Woods, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1473–1475; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1428–1429.
- [8] S. Umbarkar, P. Sekar, M. Scheer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1135–1137.
- [9] B. M. Cossairt, M. C. Diawara, C. C. Cummins, *Science* **2009**, *323*, 602.
- [10] a) B. M. Cossairt, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15501–15511; b) C. Schwarzmaier, A. Noor, G. Glatz, M. Zabel, A. Y. Timoshkin, C. C. Cummins, R. Kempe, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7421–7424; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7283–7286; c) H. A. Spinney, N. A. Piro, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16233–16243; d) J. J. Curley, N. A. Piro, C. C. Cummins, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9599–9601.
- [11] O. J. Scherer, T. Hilt, G. Wolmershäuser, *Organometallics* **1998**, *17*, 4110–4112.
- [12] M. D. Walter, J. Grunenberg, P. S. White, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2120–2130.
- [13] O. J. Scherer, T. Hilt, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1483–1485; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1425–1427.
- [14] Die Röntgenstrukturanalysen wurden entweder an einem OXFORD-Diffraction-Gemini-R-Ultra-CCD-Diffraktometer oder an einem OXFORD-Diffraction-Supernova-CCD-Diffraktometer mithilfe von  $Cu_K\alpha$ -Strahlung (1.54178 Å) durchgeführt. Die Strukturen wurden mit dem Programm SIR-97 gelöst;<sup>[21]</sup> die Methode der kleinsten Fehlerquadrate an  $F^2$  in SHELXL-97<sup>[22]</sup> wurde mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Nicht-H-Atome ausgeführt. Die gemischten P/As-Besetzungen in **2**, **3** und **4** wurden mithilfe freier Variablen zusammen mit Positions- und Besetzungseinschränkungen (EXYZ und EADP) und fixierten Auslenkungsparametern verfeinert. Nach der Fixierung des P/As-Anteils wurden die Auslenkungsparameter verfeinert. Dieses Verfahren wurde wiederholt, bis sich die Werte für die P/As-Besetzung und die Auslenkungsparameter während der Verfeinerungszyklen nicht mehr änderten. Die Wasserstoffatome wurden an idealisierten Positionen lokalisiert und als Reitermodell isotrop verfeinert. **2**:  $C_{34}H_{58}As_{0.42}Fe_2P_{3.58}$ ,  $M_r = 1447.08$ , Kristallgröße  $0.117 \times 0.101 \times 0.067$  mm<sup>3</sup>, trikline Raumgruppe  $\bar{P}\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 10.4598(2)$ ,  $b = 15.2245(3)$ ,  $c = 24.4120(5)$  Å,  $\alpha = 72.234(2)$ ,  $\beta = 88.072(2)$ ,  $\gamma = 75.386(2)$ °,  $V = 3578.37(13)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $T = 123(1)$ ,  $\rho_{ber.} = 1.343$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 8.632$  mm<sup>-1</sup>, 26236 gesammelte Reflexe, 14 042 unabhängige Reflexe ( $R_{int} = 0.0212$ ), 764 Parameter,  $R_1 = 0.0248$ ,  $wR_2 = 0.0589$ . **3**:  $C_{17}H_{29}As_{0.54}FeP_{4.46}$ ,  $M_r = 467.97$ , Kristallgröße  $0.220 \times 0.130 \times 0.050$  mm<sup>3</sup>, monokline Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $a = 9.0468(2)$ ,  $b = 25.6814(4)$ ,  $c = 10.1456(2)$  Å,  $\beta = 115.818(2)$ °,  $V = 2121.89(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $T = 123(1)$ ,  $\rho_{ber.} = 1.465$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 9.781$  mm<sup>-1</sup>, 21483 gesammelte Reflexe, 3706 unabhängige Reflexe ( $R_{int} = 0.0265$ ), 222 Parameter,  $R_1 = 0.0251$ ,  $wR_2 = 0.0611$ . **4**:  $C_{75}H_{128}As_{0.8}Cl_{10}Cu_4Fe_2N_2P_{7.2}$ ,  $M_r = 2172.81$ , Kristallgröße  $0.246 \times 0.057 \times 0.037$  mm<sup>3</sup>, orthorhombische Raumgruppe  $Pbcn$  (Nr. 60),  $a = 24.7652(7)$ ,  $b = 16.6870(3)$ ,  $c = 23.6559(6)$  Å,  $V = 9776.0(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $T = 123(1)$ ,  $\rho_{ber.} = 1.476$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 9.772$  mm<sup>-1</sup>, 26862 gesammelte Reflexe, 8495 unabhängige Reflexe ( $R_{int} = 0.0372$ ), 415 Parameter,  $R_1 = 0.0618$ ,  $wR_2 = 0.1950$ . CCDC 954182 (**2**), CCDC 954183 (**3**) und

- CCDC 954184 (**4**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [15] O. J. Scherer, G. Schwarz, G. Wolmershäuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 951–957.
- [16] Siehe Hintergrundinformationen.
- [17] O. J. Scherer, C. Blath, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *387*, C21–C24.
- [18] S. S. Al-Juaid, P. B. Hitchcock, J. A. Johnson, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, 45–50.
- [19] H. Krauss, G. Balázs, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 337–342.
- [20] S. Deng, C. Schwarzmaier, M. Zabel, J. F. Nixon, M. Bodensteiner, E. V. Peresypkina, G. Balázs, M. Scheer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2991–3001.
- [21] SIR 97: A new tool for crystal structure determination and refinement. A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Casciaro, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115–119.
- [22] SHELX97, Programs for crystal structure analysis (Release 97-2), G. M. Sheldrick, Institut für Anorganische Chemie, Universität Göttingen, **1998**.