

# Phosphaniminato-Komplexe des Arsens.

## Kristallstrukturen von $[\text{AsCl}(\text{NPMe}_3)]_2\text{Cl}_2$ , $[\text{AsCl}(\text{NPMe}_3)_2\text{SbCl}_4]\text{SbCl}_6$ und $[\text{AsCl}(\text{NPMe}_3)_2\text{SnCl}_4] \cdot \text{CH}_3\text{CN}^\star$

Ralf Garbe, Sigrid Wocadlo, Hak-Chul Kang, Werner Massa, Klaus Harms und Kurt Dehnicke\*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,  
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg

Received July 24, 1995

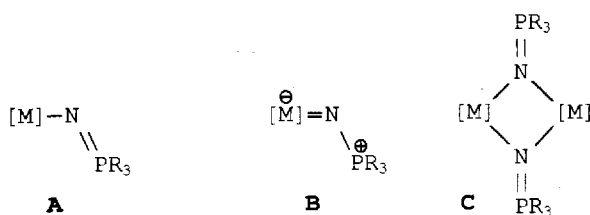
**Key Words:** Phosphane iminato complexes / Arsenic compounds

### Phosphane Iminato Complexes of Arsenic. Crystal Structures of $[\text{AsCl}(\text{NPMe}_3)]_2\text{Cl}_2$ , $[\text{AsCl}(\text{NPMe}_3)_2\text{SbCl}_4]\text{SbCl}_6$ , and $[\text{AsCl}(\text{NPMe}_3)_2\text{SnCl}_4] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

$[\text{AsCl}(\text{NPMe}_3)]_2\text{Cl}_2$  (**1**) was prepared by the reaction of arsenic trichloride with the silylated phosphane imine  $\text{Me}_3\text{SiNPMe}_3$  in acetonitrile solution. According to the crystal structure determination, **1** has an ionic structure with  $[\text{AsCl}(\text{NPMe}_3)]_2^{2+}$  ions, in which the As atoms are linked by the  $\mu_2$ -N atoms of the  $\text{NPMe}_3^-$  groups. Compound **1** reacts

with antimony pentachloride to give  $[\text{AsCl}(\text{NPMe}_3)_2\text{SbCl}_4]^+\text{SbCl}_6^-$  (**2**), with tin tetrachloride to form  $[\text{AsCl}(\text{NPMe}_3)_2\text{SnCl}_4]$  (**3**), which is isoelectronic to the cation of **2**. In **2** and **3**  $\text{AsCl}(\text{NPMe}_3)_2$  acts as a chelating agent forming  $\text{AsNSbN}$  and  $\text{AsNSnN}$ , respectively, four-membered ring structures.

In den zahlreich bekannten Phosphaniminato-Komplexen von Hauptgruppenelementen<sup>[1]</sup> dominiert der durch die Schreibweisen **A** und **B** formulierbare Bindungsmodus des Phosphaniminato-Liganden  $\text{NPR}_3^-$ .



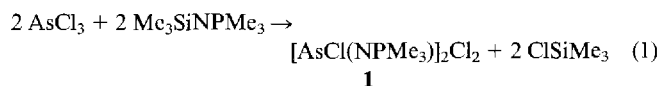
Mehrfachbindungsanteile zwischen einem Hauptgruppenelement M und dem N-Atom der  $\text{NPR}_3^-$ -Gruppe gemäß **B** werden vor allem bei den leichten Elementen in hohen Oxidationsstufen beobachtet. Bei den schweren Hauptgruppenelementen treten auch dimere Strukturen gemäß Schreibweise **C** auf. Die gestreckte Anordnung  $[\text{M}]=\text{N}=\text{PR}_3$  wurde dagegen bisher nur in Übergangsmetall-Komplexen beobachtet<sup>[2]</sup>.

Von Arsen sind nur wenige gesicherte Phosphaniminato-Komplexe beschrieben. Die ersten Beispiele waren die Organoarsenderivate  $\text{Me}_2\text{As}(\text{NPR}_3)$  mit  $\text{R} = \text{Me}$  und  $\text{Et}$ <sup>[3]</sup>, während  $\text{AsCl}_2(\text{NPPH}_3)$ <sup>[4]</sup> erst unlängst hergestellt wurde. Kristallographisch charakterisiert ist bisher nur der aus  $\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{N}_3$  und Triphenylphosphan durch Staudinger-Reaktion zugängliche monomere Komplex  $[\text{As}(\text{CF}_3)_2(\text{NPh}_3)]$ <sup>[5]</sup>.

Wir berichten hier über die ersten Beispiele des Arsens, in denen der dimere Strukturtyp **C** realisiert ist.

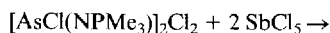
### Ergebnisse

Eine Lösung von Arsen trichlorid in Acetonitril reagiert mit dem silylierten Phosphanimin  $\text{Me}_3\text{SiNPMe}_3$ <sup>[6]</sup> unter Abspaltung von Chlortrimethylsilan und Bildung des Phosphaniminato-Komplexes **1**.

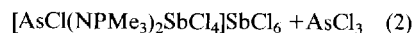


Verbindung **1** kann als feuchtigkeitsempfindliches, relativ schwerlösliches, weißes Kristallpulver isoliert werden. Die Formulierung als ionisches Dimer gemäß **C** folgt aus der Kristallstrukturanalyse (s.u.). Im IR-Spektrum tritt die charakteristische PN-Valenzschwingung als starke Bande bei  $964 \text{ cm}^{-1}$  auf, die zwei Schultern bei  $1000$  und  $936 \text{ cm}^{-1}$  aufweist. Hierin spiegelt sich die niedrige Symmetrie des  $[\text{AsCl}(\text{NPMe}_3)]_2^{2+}$ -Ions wie auch das Vorliegen zweier symmetrieunabhängiger Individuen in der Elementarzelle wider. Etwas kürzerwellig wird die PN-Valenzschwingung in dem ebenfalls über  $\mu_2$ -N-Brücken verknüpften Germaniumderivat  $[\text{GeCl}_3(\text{NPMe}_3)]_2$ <sup>[7]</sup> bei  $1060 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet, allerdings sind hier die GeN-Abstände im  $\text{Ge}_2\text{N}_2$ -Ring wegen der trigonal-bipyramidalen Umgebung der Germanium-Atome verschieden lang. Noch kürzerwellig tritt  $\nu_{\text{PN}}$  ( $1152 \text{ cm}^{-1}$ ) im Spektrum des monomeren Moleküls  $\text{GeCl}_3(\text{NPMe}_3)$ <sup>[7]</sup> auf, das mit dem Dimeren gemeinsam kristallisiert.

Bei Versuchen, **1** durch Reaktion mit der Lewis-Säure Antimonpentachlorid in das Hexachloroantimonat umzuwandeln, findet gemäß (2) unerwartet unter Abspaltung von Arsen trichlorid eine Ligandenaustauschreaktion statt.



1

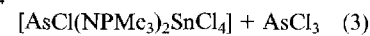
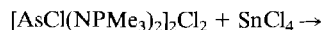


2

Reaktion (2) verläuft bei 20 °C in kurzer Zeit unter praktisch vollständigem Stoffumsatz, was man anhand der Auflösung des in Dichlormethan relativ wenig löslichen **1** erkennt. Nach der Kristallstrukturanalyse (s.u.) hat **2** ionischen Aufbau, dessen Kation als  $\text{SbCl}_4^+$ -Ion aufzufassen ist, das durch die N-Atome des  $\text{AsCl}(\text{NPMe}_3)_2$ -Moleküls chelatartig koordiniert ist. Die problemlose Bildung des Bis-(phosphaniminato)-Derivats  $\text{AsCl}(\text{NPMe}_3)_2$  ist erstaunlich, da Versuche, dieses Molekül direkt herzustellen, drastischer Reaktionsbedingungen bedarf, bei denen man Arsentrichlorid mit  $\text{Me}_3\text{SiNPMe}_3$  auf 140 °C erhitzen muß, ohne daß es gelingt, hierbei ein analysenreines Produkt zu erhalten. Näheres hierzu siehe Lit.<sup>[8]</sup>.

Im IR-Spektrum treten wie für  $C_s$ -Symmetrie erwartet<sup>[9]</sup> zwei PN-Valenzschwingungen bei 977 und 957  $\text{cm}^{-1}$  auf, deren Frequenzlagen mit der  $\text{AsNSbN}$ -Ringstruktur (s.u.) im Einklang sind. Das Vorliegen des  $\text{SbCl}_6^-$ -Anions in **2** gibt sich durch die beiden charakteristischen  $\text{F}_{1u}$ -Schwingungen<sup>[9]</sup> bei 341 ( $\nu$ ) und 177  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta$ ) zu erkennen. Im Einklang mit der Struktur von **2** (s.u.) wird auch nur eine As–Cl-Valenzschwingung bei 395  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet.

Die Struktur des  $[\text{AsCl}(\text{NPMe}_3)_2\text{SbCl}_4]^+$ -Ions in **2** ließ erwarten, daß sich mit Zinntetrachlorid das hierzu isoelektronische Molekül bilden sollte. Tatsächlich reagiert **1** mit Zinntetrachlorid gemäß Gleichung (3).



3

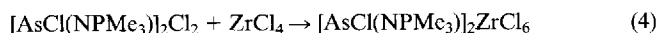
Verbindung **3** ist in Dichlormethan im Gegensatz zu **2** schwerlöslich, jedoch lassen sich Einkristalle von **3** aus Acetonitrillösung erhalten, woraus die Verbindung mit einem Mol Acetonitril pro Formeleinheit kristallisiert. Mit Ausnahme der Banden des  $\text{SbCl}_6^-$ -Ions weist das IR-Spektrum von **3** erwartungsgemäß große Ähnlichkeit mit dem Spektrum von **2** auf. Entsprechend lokaler  $C_s$ -Symmetrie werden zwei PN-Valenzschwingungen bei 1002 und 951  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet, während im Bereich der Sn–Cl-Valenzschwingungen<sup>[9]</sup> von den vier erwarteten Banden nur zwei, allerdings relativ breite, Banden bei 305 und 293  $\text{cm}^{-1}$  auftreten. Wie im Spektrum von **2** tritt auch bei **3** nur eine As–Cl-Valenzschwingung bei 383  $\text{cm}^{-1}$  auf. Im Einklang mit dem Fehlen der positiven Ladung bei **3** ist diese Bande 12  $\text{cm}^{-1}$  längerwellig als im Spektrum von **2**.

Die Reaktion von **1** mit Zirkoniumtetrachlorid nimmt einen anderen Verlauf als die Umsetzung (3) mit Zinntetrachlorid. Hierbei wird unter Erhalt der Struktur des Dikat-

Tab. 1. Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen

	$[\text{AsCl}(\text{NPMe}_3)_2]\text{Cl}_2$ <b>1</b>	$[\text{AsCl}(\text{NPMe}_3)_2\text{SbCl}_4]\text{SbCl}_6$ <b>2</b>	$[\text{AsCl}(\text{NPMe}_3)_2\text{SnCl}_4] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ <b>3</b>
Gitterkonstanten [pm]			
<i>a</i>	1068.9(2)	2666.7(6)	889.5(2)
<i>b</i>	1320.4(2)	792.1(3)	1423.3(1)
<i>c</i>	2379.2(4)	2560.4(2)	1701.2(1)
$\beta$	94.85(1)°	95.84(1)°	102.59(1)°
Zellvolumen <i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3345.9(10)	5380(2)	2102.0(5)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle <i>Z</i>	8	8	4
Dichte (berechnet) [ $\rho$ ]	1.873 g/cm <sup>3</sup>	2.194 g/cm <sup>3</sup>	1.871 g/cm <sup>3</sup>
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> <sub>2</sub> /c	monoklin, <i>C</i> <sub>2</sub> /c	monoklin, <i>P</i> <sub>2</sub> /n
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer Siemens P4	Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD4	Vierkreisdiffraktometer Siemens P4
Strahlung	Mo- <i>K</i> <sub>α</sub> , Graphit-Monochromator	Mo- <i>K</i> <sub>α</sub> , Graphit-Monochromator	Mo- <i>K</i> <sub>α</sub> , Graphit-Monochromator
Meßtemperatur	20 °C	–100 °C	–50 °C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25	25	25
Meßbereich, Abtastungsmodus	1.7–22.6°, $\omega$ -scans	2.0–25.0°, $\omega$ -scans	1.9–25°, $\omega$ -scans
Zahl der gemessenen Reflexe	4638	9084	4840
Zahl der unabhängigen Reflexe	4336 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0422]	4730 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.1097]	3686 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0330]
Zahl der beobachteten Reflexe	3324 mit <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	2692 mit <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	3267 mit <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, semiempirische Absorptionskorrektur, μ(Mo- <i>K</i> <sub>α</sub> ) = 48.04 cm <sup>–1</sup>	Lorentz- und Polarisationsfaktor, semiempirische Absorptionskorrektur, μ(Mo- <i>K</i> <sub>α</sub> ) = 44.40 cm <sup>–1</sup>	Lorentz- und Polarisationsfaktor, semiempirische Absorptionskorrektur, μ(Mo- <i>K</i> <sub>α</sub> ) = 35.59 cm <sup>–1</sup>
Strukturaufklärung	Direkte Methoden	Patterson-Methoden	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrix-Verfeinerung an <i>F</i> <sup>2</sup>	wie links	wie links
Restriktionen	H-Atomlagen in berechneten Positionen	wie links	wie links
Anzahl der Parameter	290	217	189
Verwendete Rechenprogramme	SHELXLTL-PLUS <sup>[18]</sup> , SHELXL-93 <sup>[19]</sup>	wie links	wie links
Atomformfaktoren, Δ <i>f</i> <sup>+</sup> , Δ <i>f</i> <sup>–</sup>	International Tables C, 1992		
<i>R</i> = Σ   <i>F</i> <sub>o</sub>   –   <i>F</i> <sub>c</sub>   /Σ  <i>F</i> <sub>o</sub>	0.045 für Reflexe mit <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	0.060 für Reflexe mit <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	0.026 für Reflexe mit <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )
w <i>R</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.1531	0.1677	0.0682

ions von **1** gemäß Gleichung (4) lediglich das Hexachlorozirkonat gebildet.



Kennzeichnend hierfür sind im IR-Spektrum die beiden charakteristischen Schwingungen der Rasse  $F_{1U}$  des  $\text{ZrCl}_6^{2-}$ -Ions<sup>[9]</sup> bei 305 (v) und 143  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta$ ).

### Kristallstrukturanalysen

Tabelle 1 enthält die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturlösungen<sup>[10]</sup>, die Tabellen 2 und 3 die Bindungslängen und -winkel.

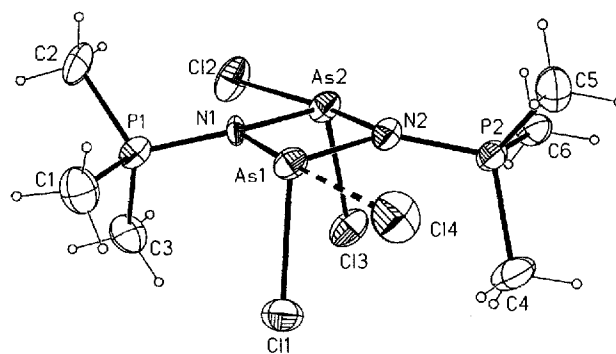
Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in **1**

Individuum 1		Individuum 2	
As1-N1	194.2 (6)	As3-N3	194.6 (7)
As1-N2	182.3 (7)	As3-N4	184.3 (7)
As2-N1	184.6 (6)	As4-N3	186.3 (6)
As2-N2	206.8 (7)	As4-N4	201.0 (6)
As1-Cl11	225.7 (2)	As3-Cl15	225.1 (2)
As1...Cl14	291.4 (2)	As3...Cl18	290.9 (2)
As2-Cl12	251.1 (2)	As4-Cl16	264.9 (2)
As2-Cl13	222.4 (2)	As4-Cl17	222.2 (2)
P1-N1	164.7 (7)	P3-N3	164.2 (6)
P2-N2	163.4 (7)	P4-N4	162.7 (7)
N1-As1-N2	80.2 (3)	N3-As3-N4	79.9 (3)
N1-As2-N2	76.4 (3)	N3-As4-N4	77.8 (3)
N1-As1-Cl11	95.6 (2)	N3-As3-Cl15	95.7 (2)
N1-As1...Cl14	177.3 (2)	N3-As3...Cl18	168.5 (2)
N1-As2-Cl12	90.9 (2)	N3-As4-Cl16	92.4 (2)
N1-As2-Cl13	101.0 (2)	N3-As4-Cl17	100.5 (2)
Cl11-As1...Cl14	85.5 (2)	Cl15-As3...Cl18	93.7 (2)
N2-As1-Cl11	101.3 (2)	N4-As3-Cl15	99.8 (2)
N2-As1...Cl14	97.2 (2)	N4-As3...Cl18	107.4 (2)
N2-As2-Cl12	167.2 (2)	N4-As4-Cl16	170.0 (2)
N2-As2-Cl13	93.4 (2)	N4-As4-Cl17	96.4 (2)
As1-N1-As2	103.6 (3)	As3-N3-As4	102.0 (3)
As1-N2-As2	99.7 (3)	As3-N4-As4	100.2 (3)
As1-N1-P1	121.0 (4)	As3-N3-P3	125.1 (4)
As2-N1-P1	133.3 (4)	As4-N3-P3	132.5 (4)
As1-N2-P2	131.0 (4)	As3-N4-P4	132.8 (4)
As2-N2-P2	126.5 (4)	As4-N4-P4	125.5 (4)

Die Struktur von **1** (Abb. 1) besteht aus zwei symmetrieunabhängigen Formeleinheiten ohne Lagesymmetrie. In beiden Individuen sind die Arsen-Atome über die N-Atome der beiden  $\text{NPMe}_3$ -Gruppen zu planaren  $\text{As}_2\text{N}_2$ -Viererringen verknüpft. Jedes Arsen-Atom ist mit einem terminal gebundenen Chlor-Atom mit Abständen von 222.2–225.7 pm verbunden, was der Erwartung einer normalen kovalenten Einfachbindung entspricht, wenngleich die As–Cl-Bindungen in  $\text{AsCl}_3$  mit 217 pm etwas kürzer sind<sup>[11]</sup>, was jedoch mit der gegenüber **1** kleineren Koordinationszahl am As-Atom zu erklären ist. 225 pm wie in **1** erreichen die AsCl-Bindungen in  $3 \text{ CsCl} \cdot 2 \text{ AsCl}_3$ <sup>[12]</sup>, in dem die  $\text{AsCl}_3$ -Moleküle zusätzliche As...Cl-Kontakte im Abstand von 275 pm haben. Auch in **1** haben die Arsen-Atome je einen weiteren As...Cl-Kontakt mit beträchtlich größeren Abständen und damit nur schwachen Bindungen. Dabei fällt auf, daß in beiden unabhängigen Molekülen ein AsCl-Abstand deutlich kürzer ist (in Abb. 1 durchgezeichnete Bindung) als der andere (gestrichelt). Sie betragen 251 und 265 pm gegenüber 291 und 291 pm. Diese Chlor-Atome (Cl2,4 und

Cl6,8) befinden sich zusammen mit je einem Stickstoff-Atom der  $\text{As}_2\text{N}_2$ -Viererringe in den Axialpositionen der verzerrt trigonal-bipyramidal umgebenen Arsen-Atome. In den Äquatorialpositionen befinden sich je ein Chlor- und ein Stickstoff-Atom sowie das sterisch wirksame freie Elektronenpaar des Arsens(III). Diese Koordinationspolyeder an den Arsen-Atomen lassen auch die unterschiedlich langen As–N-Bindungen der  $\text{As}_2\text{N}_2$ -Ringe verstehen. Eine ganz ähnliche Anordnung wurde auch in dem dimeren Phosphaniminato-Komplex des Germaniums  $[\text{GeCl}_3(\text{NPMe}_3)]_2$ <sup>[7]</sup> beobachtet, wenngleich dort die Ge–Cl-Abstände der equatorial und axial gebundenen Cl-Atome nur 17 pm verschieden sind und keine ionische Formulierung gestattet. Die in **1** beobachteten As–Cl-Bindungsabstände rechtfertigen dagegen die Schreibweise  $[\text{AsCl}(\text{NPMe}_3)]_2^+ 2 \text{ Cl}^-$ .

Abb. 1. Wiedergabe einer der beiden symmetrieunabhängigen Molekülstrukturen von  $[\text{AsCl}(\text{NPMe}_3)]_2\text{Cl}_2$  (**1**). Die Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 20 °C wieder



Die beiden kurzen As–N-Bindungen der  $\text{As}_2\text{N}_2$ -Ringe in **1** mit äquatorialer Anordnung entsprechen im Mittel mit 184.4 pm recht gut den in  $[\text{AsCl}(\text{NtBu})_2]$ <sup>[13]</sup> mit  $\psi$ -tetraedrischer Koordination beobachteten As–N-Abständen von 182.3 pm. Die axial angeordneten As–N-Bindungen in **1** sind hingegen mit einem Mittelwert von 199.2 pm deutlich länger. Dagegen ist die AsN-Bindung in dem monomeren Phosphaniminato-Komplex  $[\text{As}(\text{CF}_3)_2(\text{NPPH}_3)]$ <sup>[5]</sup> mit 171.6 pm deutlich kürzer, was als Mehrfachbindungsanteil gedeutet wird.

Die Struktur von **2** besteht aus den Ionen  $[\text{AsCl}(\text{NPMe}_3)_2\text{SbCl}_4]^+$  (Abb. 2) und  $\text{SbCl}_6^-$ -Anionen, deren Packung in Abb. 3 wiedergegeben ist.

Die Kationen sind entlang der [010]-Richtung übereinander gestapelt. Diese Säulen sind in der Art einer tetragonalen Stabpackung angeordnet, deren Lücken durch die Anionen aufgefüllt werden. Das Kation läßt sich als ein durch das Chelatmolekül  $\text{AsCl}(\text{NPMe}_3)_2$  koordiniertes  $\text{SbCl}_4^+$ -Ion auffassen. Seine Bindungsparameter sind ganz ähnlich wie in dem kürzlich beschriebenen  $[\text{SbCl}(\text{NPMe}_3)_2\text{SbCl}_4]^+$ -Ion<sup>[14]</sup> mit verzerrt oktaedrischer Anordnung am Antimon(V)-Atom. Ganz ähnlich sind die Verhältnisse auch in der Struktur von Tetrachloro-(*N,N'*-dimethyloxamido)antimon<sup>[15]</sup>. Die Bindungslängen As–N und As–Cl des Kations in **2** sind vergleichbar mit denen in **1**, so daß sie wiederum als Einfachbindungen zu deuten sind. Das Arsen-Atom in **2** hat nun  $\psi$ -tetraedrische Umgebung, wobei sich die sterische Wirksamkeit des freien Elektronenpaars an-

Abb. 2.  $[\text{AsCl}(\text{NPMe}_3)_2\text{SbCl}_4]^+$ -Ion in der Struktur von **2**. Die Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei  $-100^\circ\text{C}$  wieder

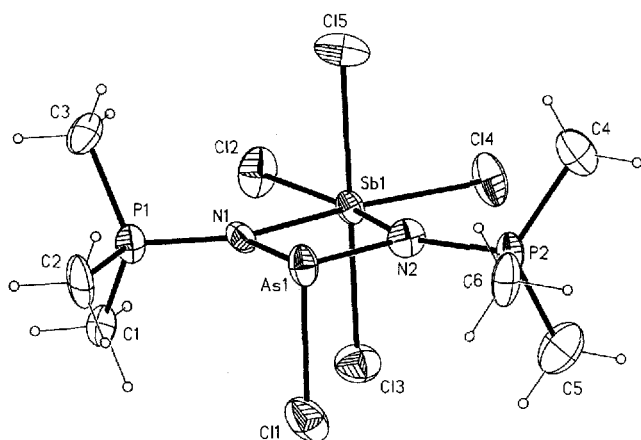
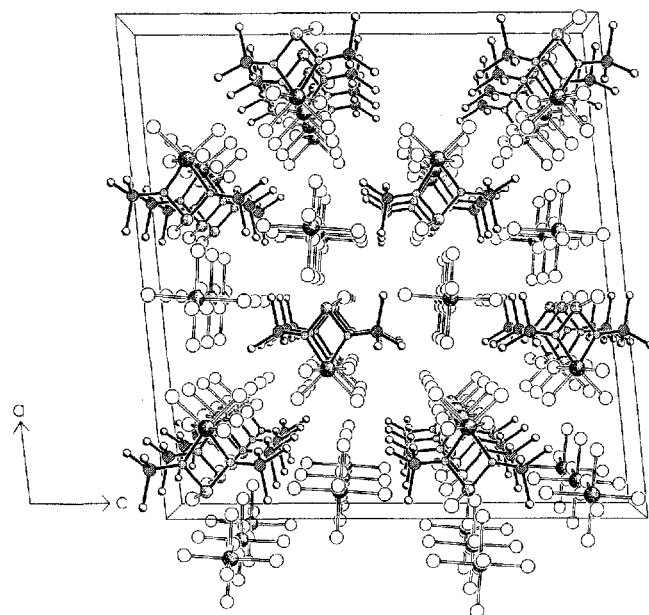


Abb. 3. Projektion der Struktur von **2** aus der  $[010]$ -Richtung (etwa drei Elementarzellen in der Tiefe)



hand der gegenüber dem idealen Tetraederwinkel verkleinerten N–As–Cl-Bindungswinkel von  $102.0$  und  $100.2^\circ$  bemerkbar macht. Das  $\text{SbCl}_4^-$ -Gegenion von **2** ist ohne Lagesymmetrie, dennoch ist die Abweichung von der idealen  $O_h$ -Symmetrie nur gering, da die Sb–Cl-Abstände nur wenig voneinander verschieden sind und die Bindungswinkel nahe bei  $90^\circ$  liegen (Tab. 3).

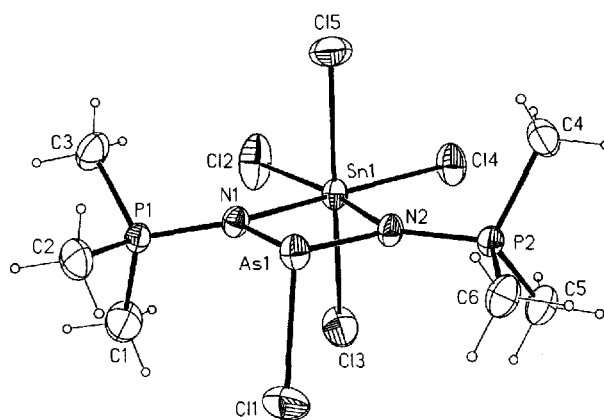
Die Molekülstruktur von **3** ist sehr ähnlich der des isoelektronischen Kations von **2** (Abb. 4). Naturgemäß sind alle vom Zinn-Atom ausgehenden Bindungen etwas länger als die des  $\text{SbCl}_4^+$ -Fragments in **2** (Tab. 3). Dies ist sowohl durch den etwas größeren Atomradius des Sn-Atoms als auch durch dessen fehlende positive Ladung bedingt. Wohl nur durch die Differenz der Ladung von **2** und **3** bedingt ist die Verlängerung des As–Cl-Abstandes in **3** um etwa vier pm. Von Interesse ist auch ein Vergleich der Sn–Cl- und Sn–N-Bindungslängen mit *cis*- $[\text{SnCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ <sup>[16]</sup>,

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel  $[\circ]$  in **2** und **3**

	$[\text{AsCl}(\text{NPMe}_3)_2\text{SbCl}_4]\text{SbCl}_6$ ( <b>2</b> ) (M = Sb)	$[\text{AsCl}(\text{NPMe}_3)_2\text{SnCl}_4] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ( <b>3</b> ) (M = Sn)
As1–N1	184.4 (13)	182.9 (3)
As1–N2	183.6 (13)	182.1 (2)
M1–N1	210.3 (12)	216.7 (2)
M1–N2	211.1 (12)	216.7 (3)
As1–Cl11	222.8 (5)	226.6 (1)
M1–Cl12	235.2 (4)	238.9 (1)
M1–Cl13	236.3 (5)	241.3 (1)
M1–Cl14	233.0 (4)	240.8 (1)
M1–Cl15	237.0 (5)	244.5 (1)
P1–N1	162.9 (13)	162.2 (3)
P2–N2	162.8 (13)	162.1 (3)
Sb2–Cl1	233.9–238.2 (5)	
N1–As1–N2	85.3 (5)	87.12 (11)
N1–M1–N2	72.6 (5)	70.93 (10)
N1–As1–Cl11	102.0 (4)	101.87 (9)
N2–As1–Cl11	100.3 (5)	102.12 (9)
N1–M1–Cl12	95.5 (4)	96.96 (8)
N1–M1–Cl13	91.3 (4)	93.09 (7)
N1–M1–Cl14	167.5 (4)	166.85 (8)
N1–M1–Cl15	89.9 (4)	87.56 (7)
N2–M1–Cl12	167.8 (4)	91.01 (7)
N2–M1–Cl14	95.0 (4)	96.38 (7)
N2–M1–Cl15	89.2 (4)	88.58 (7)
Cl12–M1–Cl13	89.9 (2)	90.35 (4)
Cl12–M1–Cl14	97.0 (2)	95.65 (3)
Cl12–M1–Cl15	88.4 (2)	90.22 (4)
Cl13–M1–Cl14	89.1 (2)	90.55 (4)
Cl13–M1–Cl15	178.0 (2)	179.08 (3)
Cl14–M1–Cl15	90.1 (2)	88.67 (4)
As1–N1–M1	101.1 (6)	100.84 (11)
As1–N2–M1	101.0 (6)	101.10 (11)
As1–N1–P1	125.9 (7)	124.1 (2)
M1–N1–P1	132.9 (7)	133.8 (2)
As1–N2–P2	125.4 (7)	125.3 (2)
M1–N2–P2	132.8 (8)	133.58 (14)
Cl1–Sb2–Cl1	88.8–91.8 (2)	

dessen Sn–N-Abstände mit im Mittel  $233.1$  pm um  $16.4$  pm länger sind als in **3**, was im wesentlichen mit dem Chelateffekt in **3** zu begründen ist. Andererseits sind in *cis*- $[\text{SnCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  die Sn–Cl-Abstände, vermutlich als Folge der langen Sn–N-Bindungen, mit  $234.8$  pm etwa sechs pm kürzer als in **3**. Ähnlich sind die Verhältnisse in der Struktur von  $[\text{SnCl}_4(\text{Glutarnitril})]^{[17]}$ , in dem die Zinn-Atome über die N-Atome des Glutarnitrils zu *cis*-verknüpften Strängen verbunden sind.

Abb. 4. Molekülstruktur von  $[\text{AsCl}(\text{NPMe}_3)_2\text{SnCl}_4]$  (**3**). Die Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei  $-50^\circ\text{C}$  wieder



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit. Alle Lösungsmittel wurden entsprechend getrocknet und stets vor Beginn der Umsetzungen frisch destilliert. Arsentrichlorid und Antimonpentachlorid waren handelsübliche Präparate (Merck), die zur Reinigung i. Vak. umkondensiert wurden. *N*-(Trimethylsilyl)trimethylphosphanimin erhielten wir nach Lit.<sup>[6]</sup> durch Staudinger-Reaktion aus den käuflichen Edukten (Merck) Trimethylphosphan und Trimethylsilylazid. – IR: Bruker-Gerät IFS-88, CsI- und Polyethylen-Scheiben, Nujol-Verreibungen.

$[AsCl(NPMe_3)_2]_2Cl_2$  (1): Zu einer Lösung von 2.50 ml Arsentrichlorid (29.8 mmol) in 30 ml Acetonitril tropft man unter Rühren bei 20 °C langsam 5.37 ml  $Me_3SiNPMe_3$  (29.7 mmol). Der ausgefallene weiße Niederschlag wird abfiltriert, mit Acetonitril gewaschen und i. Vak. getrocknet: 4.57 g (68%). Zur Herstellung von Einkristallen wird das unverdünnte Filtrat bei 4 °C ruhiggestellt. – IR (Nujol,  $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 1290$  st, 1152 m, 1064 vw, 1000 sh, 964 vst ( $\nu_{PN}$ ), 936 sh, 892 w, 870 w, 686 w, 644 st, 382 m, 363 w, 341 st ( $\nu_{AsCl}$ ), 316 st ( $\nu_{AsCl}$ ), 133 vst ( $\delta_{AsCl}$ ). –  $C_6H_{18}As_2Cl_4N_2P_2$  (471.8): ber. C 15.27, H 3.85, Cl 30.06, N 5.94; gef. C 15.09, H 3.99, Cl 31.11, N 5.90.

$[AsCl(NPMe_3)_2SbCl_4]SbCl_6$  (2): Zu einer Suspension von 2.28 g 1 (4.83 mmol) in 15 ml Dichlormethan tropft man langsam unter Rühren mittels einer Injektionsspritze 1.23 ml Antimonpentachlorid (9.66 mmol). Hierbei entsteht alsbald eine blaßgelbe Lösung, die man auf 7 ml einengt. Den blaßgelben Niederschlag filtriert man ab, wäscht mit wenig kaltem Dichlormethan und trocknet i. Vak.: 3.96 g (92%). Zur Herstellung von Einkristallen stellt man das unverdünnte Filtrat bei –18 °C ruhig. – IR (Nujol,  $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 1301$  m, 1087 w, 977 st ( $\nu_{PN}$ ), 957 m ( $\nu_{PN}$ ), 886 w, 868 vw, 765 vw, 690 m, 679 vw, 468 w, 395 st ( $\nu_{AsCl}$ ), 341 st ( $\nu_{SbCl}$ ,  $F_{1u}$ ), 298 w, 200 vw, 177 st ( $\delta_{SbCl}$ ,  $F_{1u}$ ), 158 m, 131 vw. –  $C_6H_{18}AsCl_{11}N_2P_2Sb_2$  (888.6): ber. C 8.11, H 2.04, Cl 43.89, N 3.15; gef. C 7.97, H 2.19, Cl 44.96, N 3.29.

$[AsCl(NPMe_3)_2SnCl_4]$  (3): Man suspendiert 1.87 g 1 (3.96 mmol) in 20 ml Dichlormethan und tropft bei 20 °C unter Rühren mittels einer Injektionsspritze 0.9 ml Zinntetrachlorid (7.93 mmol) hinzu. Man rührt den Ansatz 2 h, filtriert den weißen Niederschlag, wäscht mit Dichlormethan und trocknet i. Vak.: 2.13 g (97.5%). Zur Herstellung von Einkristallen kristallisiert man aus Acetonitril um. – IR (Nujol,  $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 1299$  st, 1265 vw, 1002 st ( $\nu_{PN}$ ), 951

( $\nu_{PN}$ ), 887 w, 870 vw, 762 w, 735 w, 697 m, 671 w, 480 w, 383 st ( $\nu_{AsCl}$ ), 338 sh, 305 sh, 293 vst ( $\nu_{SnCl}$ ), 195 w, 160 st ( $\delta_{SnCl}$ ), 143 st ( $\delta_{SnCl}$ ), 123 vw. –  $C_6H_{18}AsCl_5N_2P_2Sn$  (551.0): ber. C 13.08, H 3.29, As 13.60, Cl 32.17, N 5.08, Sn 21.54; gef. C 13.50, H 3.74, As 12.94, Cl 32.80, N 4.91, Sn 20.49.

$[AsCl(NPMe_3)_2]_2ZrCl_6$ : Zu einer Suspension von 1.21 g 1 (2.56 mmol) in 10 ml Acetonitril tropft man unter Rühren bei 20 °C eine Lösung von 0.60 g Zirkoniumtetrachlorid (2.56 mmol) in 15 ml Acetonitril. Nach Zugabe der Hälfte der äquimolaren Menge löst sich der Niederschlag auf, nach Zugabe des Restes fällt ein weißer Niederschlag aus, den man mit Acetonitril wäscht und i. Vak. trocknet: 1.19 g (66%). – IR (Nujol,  $cm^{-1}$ ): 1300 m, 972 st ( $\nu_{PN}$ ), 887 m, 865 vw, 768 vw, 707 m, 463 w, 415 m, 390 m ( $\nu_{AsCl}$ ), 355 vw, 329 m, 305 vst ( $\nu_{ZrCl}$ ,  $F_{1u}$ ), 231 m, 177 sh, 143 m ( $\delta_{ZrCl}$ ,  $F_{1u}$ ). –  $C_6H_{18}As_2Cl_8N_2P_2Zr$  (704.9): ber. C 10.22, H 2.57, Cl 40.23, N 3.97; gef. C 10.24, H 2.55, Cl 40.09, N 3.88.

☆ Herrn Prof. Dr. H. J. Bestmann zum 70. Geburtstag gewidmet.

[1] K. Dehnicke, F. Weller, *Coord. Chem. Rev.*, im Druck.

[2] K. Dehnicke, J. Strähle, *Polyhedron* **1989**, *8*, 707.

[3] H. Schmidbaur, G. Jonas, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 1271.

[4] D. Nußhär, Dissertation, Universität Marburg, **1993**.

[5] H. G. Ang, W. K. Kwik, Y. W. Lee, A. L. Rheingold, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 663.

[6] H. Schmidbaur, W. Wolfsberger, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 1000.

[7] W. S. Sheldrick, D. Schomburg, W. Wolfsberger, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1978**, *33*, 493.

[8] R. Garbe, Dissertation, Universität Marburg, **1995**.

[9] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart-New York, **1982**; *Schwingungsfrequenzen I*, **1981**.

[10] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59129, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[11] R. Enjalbert, J. Galy, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, **1978**, 287, 259.

[12] J. L. Hoard, L. Goldstein, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 117.

[13] R. Bohra, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1984**, *40*, 1150.

[14] R. Garbe, J. Pebler, K. Dehnicke, D. Fenske, H. Goesmann, G. Baum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 592.

[15] B. Kruss, M. L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 401, 89.

[16] M. Webster, H. E. Blayden, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2443.

[17] D. M. Barnhart, C. N. Caughlan, M. Ul-Haque, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1135.

[18] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-Plus*, Release 4.2 for R3 Crystallographic Research Systems. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1990**.

[19] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen, **1993**.

[95113]