

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### POLYSULFONYLAMINE: TEIL LV.<sup>1</sup> SYNTHES UND FESTKÖRPERSTRUKTUREN VON ORGANOARSEN(III)-DIMESYLAMIDEN: MOLEKÜLE MIT UNGEWÖHNLICH LANGEN As—N-BINDUNGEN UND INTRAMOLEKULAREN As ... O-WECHSELWIRKUNGEN

A. Weitze<sup>a</sup>; A. Blaschette<sup>a</sup>; P. G. Jones<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Braunschweig, Deutschland

**To cite this Article** Weitze, A. , Blaschette, A. and Jones, P. G.(1993) 'POLYSULFONYLAMINE: TEIL LV.<sup>1</sup> SYNTHES UND FESTKÖRPERSTRUKTUREN VON ORGANOARSEN(III)-DIMESYLAMIDEN: MOLEKÜLE MIT UNGEWÖHNLICH LANGEN As—N-BINDUNGEN UND INTRAMOLEKULAREN As ... O-WECHSELWIRKUNGEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 85: 1, 77 — 90

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509308038185

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308038185>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# POLYSULFONYLAMINE: TEIL LV.<sup>1</sup> SYNTHES UND FESTKÖRPERSTRUKTUREN VON ORGANOARSEN(III)-DIMESYLAMIDEN: MOLEKÜLE MIT UNGEWÖHNLICH LANGEN As—N-BINDUNGEN UND INTRAMOLEKULAREN As···O-WECHSELWIRKUNGEN

A. WEITZE, A. BLASCHETTE† und P. G. JONES†

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität,  
Postfach 3329, D-38023 Braunschweig, Deutschland*

*(Received November 8, 1993)*

We report the first examples of arsenic-containing derivatives of a disulfonylamine in which the arsenic atom is bound directly to the amine nitrogen.  $\text{MeAs}[\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]_2$  (**1**),  $\text{PhAs}[\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]_2$  (**2**) and  $\text{Me}_2\text{AsN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$  (**3**) are obtained by treating a suspension of  $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  with  $\text{MeAsCl}_2$ ,  $\text{PhAsCl}_2$  or  $\text{Me}_2\text{AsCl}$ , respectively. The crystallographic data are for **1** (at  $-130^\circ\text{C}$ ): orthorhombic, space group  $\text{Pbca}$ ,  $a = 1019.1(2)$ ,  $b = 1544.9(4)$ ,  $c = 1998.2(3)$  pm,  $V = 3.1460 \text{ nm}^3$ ,  $Z = 8$ ; for **2** (at  $-100^\circ\text{C}$ ): triclinic, space group  $\text{P}\bar{1}$ ,  $a = 852.1(3)$ ,  $b = 1090.8(4)$ ,  $c = 1094.2(4)$  pm,  $\alpha = 84.05(3)$ ,  $\beta = 85.28(3)$ ,  $\gamma = 67.02(3)^\circ$ ,  $V = 0.9303 \text{ nm}^3$ ,  $Z = 2$ ; for **3** (at  $-130^\circ\text{C}$ ): monoclinic, space group  $\text{P}2_1/c$ ,  $a = 553.6(2)$ ,  $b = 1421.4(4)$ ,  $c = 1264.4(3)$  pm,  $\beta = 101.39(2)^\circ$ ,  $V = 0.9753 \text{ nm}^3$ ,  $Z = 4$ . The most important features of the structures are: (i) The remarkably long As—N bonds, indicative of bond orders  $< 1$  (**1**: 194.2, 195.4; **2**: 193.3, 197.9; **3**: 197.9 pm); (ii) intramolecular attractive 1,4-interactions between arsenic and a sulfonyl oxygen from each  $\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2$  group (As···O in **1**: 288.6, 293.8; in **2**: 267.1, 292.8; in **3**: 304.9 pm); (iii) one short intermolecular arsenic-oxygen contact in **1** (As···O 288.9 pm) and in **3** (301.3 pm); (iv) the near planarity of the three bonds around the nitrogen atoms (sums of bond angles  $358.6\text{--}360.0^\circ$ ). The angles N—As—N, N—As—C and C—As—C are in the range  $97\text{--}104^\circ$ . The effective coordination number of arsenic, including short As···O contacts, is  $3 + 3$  in **1** and  $3 + 2$  in **2** and **3**. The S—N bond lengths are 166.4–170.0 pm, the S—N—S angles  $116.3\text{--}119.0^\circ$ . The intramolecular 1,4-interactions induce severe distortions for the As—N—S angles within each  $\text{AsNS}_2$  moiety, the smaller angles pertaining to the four-membered  $[\text{N}=\text{S}=\text{O}\cdots\text{As}]$  rings ( $112.1/130.7$  and  $115.7/126.8^\circ$  in **1**,  $107.5/132.1$  and  $114.6/126.8^\circ$  in **2**,  $115.5/125.8^\circ$  in **3**).

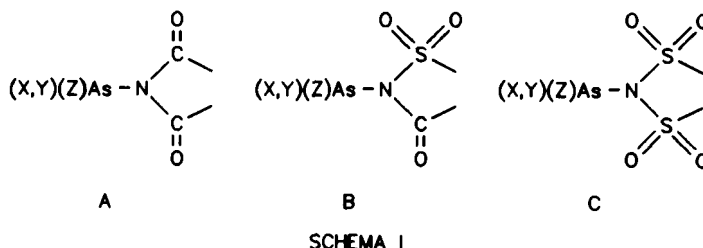
**Key words:** Dimesylamine; N-arsenic derivatives of dimesylamine; arsenic-nitrogen compounds; long arsenic-nitrogen bonds; arsenic-oxygen 1,4-interactions; X-ray structures.

## EINLEITUNG

Vor einiger Zeit berichteten wir über N-phosphorsubstituierte Dimesylamine, eine neue Substanzklasse, die strukturell durch bemerkenswert lange P—N-Einfachbindungen sowie 1,4-Wechselwirkungen  $\text{P}\cdots\text{O}$  gekennzeichnet ist.<sup>2</sup>

Entsprechende kovalente N-arsensubstituierte Disulfonylamine (Schema I, Teilstruktur C; X, Y, Z = beliebige Substituenten bzw. Z = nichtbindendes Elektronenpaar) sind bislang unbekannt.<sup>3</sup> Neben ionischen Tetraphenylarsonium-disulfonylamiden<sup>4,5</sup> wurden lediglich einige Vertreter der N-arsensubstituierten

†Korrespondenzautoren.

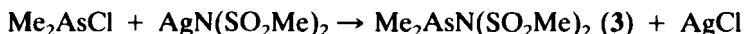
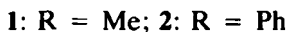
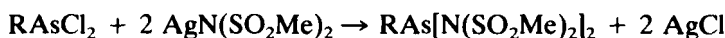


Carbonsäureimide (Teilstruktur A)<sup>6</sup> sowie der gemischten Carbonsulfonsäureimide (Teilstruktur B)<sup>7,8</sup> beschrieben.

In Fortführung unserer synthetischen und strukturchemischen Untersuchungen an kovalenten N-Substitutionsprodukten des Dimesylamins  $\text{H}-\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2$  haben wir erstmalig Moleküle mit der Teilstruktur C hergestellt. Im folgenden beschreiben wir die Darstellung und die Kristall- und Molekülstrukturen von Methylarsen(III)-bis(dimesylamid) (**1**), Phenylarsen(III)-bis(dimesylamid) (**2**) und Dimethylarsen(III)-dimesylamid (**3**). Über die zu **1** und **2** analogen Phosphonigsäuredimesylamide<sup>9</sup> wird demnächst berichtet. Das P-Homologe von **3** konnte wegen seiner geringen Stabilität nicht isoliert werden.<sup>2</sup>

## SYNTHESEN

Die P(III)-Derivate des Dimesylamins wurden durch Umsetzung der entsprechenden Säurechloride mit  $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$  in  $\text{CHCl}_3$  bzw. mit  $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$  in MeCN erhalten.<sup>2</sup> Zur Synthese der Verbindungen **1–3** erwies sich die Reaktion der entsprechenden Organoarsenchloride mit einer Suspension von  $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als besonders effektiv:



Die Umsetzungen liefern unter milden Bedingungen die Verbindungen **1–3**, die sich nach Abfiltrieren des AgCl und eines etwaigen Überschusses von schwerlöslichem  $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$  durch Abkondensieren des Lösemittels mit guten Ausbeuten und meist analysenrein als farblose, sehr hydrolyselabile Festkörper isolieren lassen. Gegebenenfalls kann das Rohprodukt durch Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether gereinigt werden.

## FESTKÖRPERSTRUKTUREN

Die neuartigen Verbindungen **1–3** wurden röntgenstrukturanalytisch bei erniedrigter Temperatur untersucht (Tabelle I). Die endgültigen Atomkoordinaten sind in den Tabellen II–IV, die Bindungsabstände und -winkel in den Tabellen V–VII aufgeführt.

TABELLE I  
Kristalldaten der Verbindungen 1, 2, 3

| Verbindung                              | 1                      | 2                         | 3                    |
|---|------------------------|---------------------------|----------------------|
| Formel                                  | $C_5H_{15}AsN_2O_8S_4$ | $C_{10}H_{17}AsN_2O_8S_4$ | $C_4H_{12}AsNO_4S_2$ |
| $M_r$                                   | 435.35                 | 496.42                    | 277.19               |
| Kristallhabitus                         | Farbloses Prisma       | Farbloses Prisma          | Farblose Tafel       |
| Kristallgröße (mm)                      | 0.8 x 0.8 x 0.4        | 0.4 x 0.24 x 0.2          | 0.8 x 0.6 x 0.2      |
| Raumgruppe                              | $Pbca$                 | $P\bar{1}$                | $P2_1/c$             |
| Temperatur (°C)                         | -130                   | -100                      | -130                 |
| Gitterkonstanten :                      |                        |                           |                      |
| $a$ (pm)                                | 1019.1(2)              | 852.1(3)                  | 553.6(2)             |
| $b$ (pm)                                | 1544.9(4)              | 1090.8(4)                 | 1421.4(4)            |
| $c$ (pm)                                | 1998.2(3)              | 1094.2(4)                 | 1264.4(3)            |
| $\alpha$ (°)                            | -                      | 84.05(3)                  | -                    |
| $\beta$ (°)                             | -                      | 85.28(3)                  | 101.39(2)            |
| $\gamma$ (°)                            | -                      | 67.02(3)                  | -                    |
| $V$ (nm <sup>3</sup> )                  | 3.1460                 | 0.9303                    | 0.9753               |
| $Z$                                     | 8                      | 2                         | 4                    |
| $D_x$ (Mg m <sup>-3</sup> )             | 1.834                  | 1.772                     | 1.888                |
| $F(000)$                                | 1760                   | 504                       | 560                  |
| $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )               | 2.73                   | 2.32                      | 3.89                 |
| Durchlässigkeiten                       | 0.48-1.00              | -                         | 0.22-1.00            |
| $2\theta_{max}$ (°)                     | 55                     | 50                        | 55                   |
| Zahl der Reflexe :                      |                        |                           |                      |
| gemessen                                | 7104                   | 3896                      | 2414                 |
| unabhängig                              | 3623                   | 3279                      | 2249                 |
| $R_{int}$                               | 0.024                  | 0.025                     | 0.016                |
| $wR(F^2, \text{alle Refl.})$            | 0.068                  | 0.102                     | 0.093                |
| $R(F, F > 4\sigma(F))$                  | 0.026                  | 0.037                     | 0.028                |
| Extinktionskoeffizient $x$              | 0.00124(12)            | -                         | 0.00068(10)          |
| Zahl der Parameter                      | 187                    | 230                       | 114                  |
| $S$                                     | 1.08                   | 1.07                      | 1.09                 |
| Max. $\Delta/\sigma$                    | 0.002                  | <0.001                    | 0.001                |
| Max. $\Delta\rho$ (e nm <sup>-3</sup> ) | 547                    | 486                       | 1070                 |

TABELLE II  
Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  
( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für **1**.  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur  
des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

|              | x          | y           | z           | $U(\text{eq})$ |
|--------------|------------|-------------|-------------|----------------|
| <b>As</b>    | 4474.1 (2) | 5958.5 (1)  | 6282.4 (1)  | 16.3 (1)       |
| <b>S (1)</b> | 2619.7 (6) | 5778.5 (3)  | 7444.3 (3)  | 25.5 (1)       |
| <b>S (2)</b> | 3242.6 (5) | 7555.1 (3)  | 7202.5 (3)  | 24.3 (1)       |
| <b>S (3)</b> | 2494.7 (5) | 6623.2 (3)  | 5127.0 (3)  | 23.1 (1)       |
| <b>S (4)</b> | 2936.9 (5) | 4806.9 (3)  | 5305.9 (3)  | 23.9 (1)       |
| <b>N (1)</b> | 3362 (2)   | 6504.4 (11) | 6957.9 (8)  | 19.0 (3)       |
| <b>N (2)</b> | 3220 (2)   | 5828.1 (10) | 5558.1 (9)  | 18.6 (3)       |
| <b>O (1)</b> | 2581 (2)   | 4997.7 (11) | 7057.9 (9)  | 37.3 (4)       |
| <b>O (2)</b> | 1401 (2)   | 6134.5 (11) | 7666.2 (9)  | 34.8 (4)       |
| <b>O (3)</b> | 4227 (2)   | 8018.6 (10) | 6847.6 (8)  | 29.8 (4)       |
| <b>O (4)</b> | 3291 (2)   | 7553.2 (12) | 7918.3 (8)  | 36.8 (4)       |
| <b>O (5)</b> | 1207 (2)   | 6341.2 (12) | 4953.6 (10) | 39.0 (4)       |
| <b>O (6)</b> | 2631 (2)   | 7383.5 (10) | 5525.3 (8)  | 29.6 (4)       |
| <b>O (7)</b> | 3936 (2)   | 4301.1 (10) | 5615.2 (9)  | 30.2 (4)       |
| <b>O (8)</b> | 2858 (2)   | 4804.2 (11) | 4592.6 (8)  | 38.6 (4)       |
| <b>C (1)</b> | 3646 (3)   | 5599 (2)    | 8137.7 (13) | 40.3 (6)       |
| <b>C (2)</b> | 1682 (2)   | 7904 (2)    | 6948.1 (13) | 32.6 (5)       |
| <b>C (3)</b> | 3441 (3)   | 6759 (2)    | 4403.1 (12) | 36.0 (6)       |
| <b>C (4)</b> | 1412 (2)   | 4515 (2)    | 5635.2 (14) | 33.4 (5)       |
| <b>C (5)</b> | 5446 (2)   | 6927.0 (13) | 5931.2 (12) | 24.4 (4)       |

Hervorstechende Merkmale der Strukturen sind: (i) Außergewöhnlich große Arsen-Stickstoff-Abstände; (ii) intramolekulare 1,4-Anziehungswechselwirkungen zwischen den Arsenatomen und einem Sulfonyl-Sauerstoff aus jeder Dimesylamid-Gruppe; (iii) je ein kurzer intermolekularer  $\text{As} \cdots \text{O}$  Kontakt in den Kristallpackungen von **1** und **3**; (iv) die trigonal-planar koordinierten Stickstoffatome. Die Abbildungen 1–3 zeigen die Molekülstrukturen mit der Primärkoordination der Arsenatome und der Atomnumerierung. Die vollständigen Koordinationspolyeder der Arsenatome sind in den Abbildungen 4–6, die Packungen von **1** bzw. **3** in den Abbildungen 7 bzw. 8 dargestellt.

#### *Bindungsgeometrie der Arsenatome*

In den Molekülen der drei Amide besitzen die Arsen(III)-Atome die zu erwartende trigonal-pyramidale Primärkoordination mit  $\text{N}-\text{As}-\text{N}$ -,  $\text{N}-\text{As}-\text{C}$ - und  $\text{C}-\text{As}-\text{C}$ -Winkeln von  $97-104^\circ$ .

Im Vergleich zu den aus Festkörperstrukturen berechneten Mittelwerten<sup>10</sup> 196.3 pm für  $\text{As}(3)-\text{C}(\text{sp}^3)$  bzw. 195.6 pm für  $\text{As}(3)-\text{C}(\text{ar})$  sind die  $\text{As}-\text{C}$ -Bindungen im Monoamid **3** unauffällig, während die entsprechenden Abstände in den Diamiden **1** bzw. **2** den jeweiligen Mittelwert um etwa 4 bzw. 2 pm unterschreiten.

TABELLE III

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für 2.  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

|        | x           | y           | z           | U(eq)     |
|--------|-------------|-------------|-------------|-----------|
| As     | 3278.5 (6)  | 1563.3 (4)  | 2878.6 (4)  | 27.5 (2)  |
| S (1)  | -662.4 (14) | 2299.4 (11) | 4133.0 (10) | 28.8 (3)  |
| S (2)  | 2214 (2)    | 2110.6 (11) | 5465.3 (10) | 31.3 (3)  |
| S (3)  | 781.8 (15)  | 2708.8 (11) | 635.3 (10)  | 28.2 (3)  |
| S (4)  | 2793 (2)    | -131.4 (10) | 1024.3 (10) | 29.2 (3)  |
| O (1)  | -829 (4)    | 1742 (3)    | 3054 (3)    | 33.9 (8)  |
| O (2)  | -1072 (4)   | 1760 (3)    | 5308 (3)    | 36.6 (8)  |
| O (3)  | 1064 (5)    | 3177 (3)    | 6138 (3)    | 43.6 (9)  |
| O (4)  | 3878 (4)    | 2090 (3)    | 5084 (3)    | 39.5 (8)  |
| O (5)  | 175 (4)     | 3803 (3)    | 1401 (3)    | 31.0 (7)  |
| O (6)  | -427 (4)    | 2261 (3)    | 213 (3)     | 37.8 (8)  |
| O (7)  | 4319 (4)    | -907 (3)    | 1642 (3)    | 41.7 (9)  |
| O (8)  | 2807 (5)    | -53 (3)     | -284 (3)    | 39.8 (9)  |
| N (1)  | 1377 (5)    | 2134 (4)    | 4132 (3)    | 27.8 (8)  |
| N (2)  | 2211 (5)    | 1444 (3)    | 1457 (3)    | 24.7 (8)  |
| C (1)  | 3536 (6)    | 3238 (4)    | 2427 (4)    | 28.7 (10) |
| C (2)  | 5044 (6)    | 3107 (5)    | 1759 (4)    | 32.6 (11) |
| C (3)  | 5496 (6)    | 4201 (5)    | 1486 (5)    | 39.0 (12) |
| C (4)  | 4446 (6)    | 5433 (5)    | 1888 (4)    | 37.1 (12) |
| C (5)  | 2953 (7)    | 5555 (5)    | 2566 (4)    | 36.7 (12) |
| C (6)  | 2498 (6)    | 4479 (4)    | 2833 (4)    | 30.0 (10) |
| C (7)  | -1850 (6)   | 4024 (4)    | 4019 (4)    | 37.1 (12) |
| C (8)  | 2468 (7)    | 581 (5)     | 6271 (5)    | 40.1 (12) |
| C (9)  | 1995 (7)    | 3069 (5)    | -609 (4)    | 40.2 (12) |
| C (10) | 1193 (6)    | -656 (5)    | 1646 (4)    | 34.2 (11) |

TABELLE IV

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für 3.  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

|       | x           | y           | z           | U(eq)    |
|-------|-------------|-------------|-------------|----------|
| As    | 3919.4 (4)  | 4510.5 (2)  | 7724.8 (2)  | 17.5 (1) |
| S (1) | 3209.9 (10) | 6356.2 (4)  | 8912.9 (4)  | 16.2 (1) |
| S (2) | 3777.4 (10) | 6625.2 (4)  | 6739.0 (5)  | 18.2 (2) |
| N     | 3468 (4)    | 5891.7 (14) | 7731.9 (15) | 16.7 (4) |
| O (1) | 1877 (3)    | 7221.9 (13) | 8716.6 (15) | 25.4 (4) |
| O (2) | 2219 (4)    | 5637.4 (13) | 9495.5 (15) | 23.9 (4) |
| O (3) | 5251 (3)    | 7414.8 (13) | 7182 (2)    | 23.9 (4) |
| O (4) | 4634 (4)    | 6080.3 (15) | 5939 (2)    | 30.7 (4) |
| C (1) | 2333 (5)    | 4233 (2)    | 6238 (2)    | 25.2 (5) |
| C (2) | 7358 (5)    | 4504 (2)    | 7563 (3)    | 28.8 (6) |
| C (3) | 6262 (5)    | 6589 (2)    | 9566 (2)    | 23.6 (5) |
| C (4) | 763 (5)     | 7014 (2)    | 6213 (2)    | 27.0 (5) |

TABELLE V

Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) von 1 (teilweise nur Bereiche angegeben)\*

|                   |           |                |                |
|-------------------|-----------|----------------|----------------|
| As—C(5)           | 192.7(2)  | N(1)—S(1)      | 166.6(2)       |
| As—N(1)           | 195.4(2)  | N(1)—S(2)      | 170.0(2)       |
| As—N(2)           | 194.2(2)  | N(2)—S(3)      | 167.2(2)       |
| As...O(1)         | 288.6(2)  | N(2)—S(4)      | 168.1(2)       |
| As...O(7)         | 293.8(2)  | S—O            | 142.2(2)       |
| As...O(2i)        | 288.9(2)  |                | bis 143.3(2)   |
|                   |           | S—C            | 174.7(2)       |
|                   |           |                | bis 175.8(3)   |
| N(1)—As—N(2)      | 100.25(7) | As...O(1)—S(1) | 80.66(7)       |
| N(1)—As—C(5)      | 102.39(8) | As...O(7)—S(4) | 81.51(7)       |
| N(2)—As—C(5)      | 98.48(9)  | As—N(1)—S(1)   | 112.08(9)      |
| O(1)...As...O(7)  | 70.77(5)  | As—N(1)—S(2)   | 130.74(10)     |
| O(1)...As...O(2i) | 96.46(5)  | S(1)—N(1)—S(2) | 116.27(10)     |
| O(7)...As...O(2i) | 122.61(5) | As—N(2)—S(3)   | 126.78(9)      |
| N(1)—As...O(1)    | 57.54(6)  | As—N(2)—S(4)   | 115.70(9)      |
| N(1)—As...O(7)    | 125.55(6) | S(3)—N(2)—S(4) | 117.33(10)     |
| N(1)—As...O(2i)   | 81.44(6)  | N(1)—S(1)—O(1) | 105.37(9)      |
| N(2)—As...O(1)    | 84.64(7)  | N(2)—S(4)—O(7) | 105.20(9)      |
| N(2)—As...O(7)    | 56.53(6)  | N—S—O(2-6,8)   | 105.93(9)      |
| N(2)—As...O(2i)   | 178.30(6) |                | bis 108.47(10) |
| C(5)—As...O(1)    | 159.84(7) | N—S—C          | 105.67(10)     |
| C(5)—As...O(7)    | 127.40(8) |                | bis 107.19(11) |
| C(5)—As...O(2i)   | 80.93(8)  | O—S—C          | 107.97(13)     |
|                   |           |                | bis 110.03(13) |
|                   |           | O—S—O          | 117.86(12)     |
|                   |           |                | bis 118.51(11) |

\* Symmetrietransformation für das äquivalente Atom: (i)  $x + 0.5$ ,  $y$ ,  $-z + 1.5$ .

Die auffallend langen Arsen-Stickstoff-Abstände liegen im Bereich 190–198 pm. Für eine As—N-Einfachbindung berechnet sich aus der Summe der Kovalenzradien unter Berücksichtigung der Schomaker-Stevenson-Korrektur eine Bindungslänge von 187 pm. Dieser Wert konnte durch die Röntgenstrukturbestimmung des adamantanartigen  $\text{As}_4(\text{NMe})_6$  bestätigt werden.<sup>11</sup> Der bei N-phosphorsubstituierten Aminen und Amiden häufig beobachtete Effekt einer P—N-Bindungsverkürzung, der sich heuristisch durch (p-d) $\pi$ -Bindungsanteile erklären läßt, ist bei den entsprechenden Arsenverbindungen wegen der geringeren Akzeptoreffektivität der 4d-Orbitale weniger ausgeprägt.<sup>12–13</sup> Demgemäß wurden für kovalente As(III)-Verbindungen häufig As—N-Abstände im Bereich 185–190 pm ermittelt (z.B. Lit.<sup>12–18</sup>); der für 19 kristallographisch unabhängige As(3)—N(3)-Bindungen berechnete Mittelwert beträgt 185.8 pm.<sup>10</sup> Die in den Molekülen von 1–3 gefundenen

TABELLE VI  
Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) von **2** (teilweise nur Bereiche angegeben)

|                  |            |                  |              |
|------------------|------------|------------------|--------------|
| As—C(1)          | 193.3(5)   | S—O              | 142.2(3)     |
| As—N(1)          | 197.9(4)   |                  | bis 143.7(4) |
| As—N(2)          | 190.6(4)   | S—C              | 173.9(5)     |
| As...O(4)        | 267.1(3)   |                  | bis 175.0(5) |
| As...O(7)        | 292.8(3)   | C—C              | 137.1(7)     |
| N(1)—S(1)        | 167.6(4)   |                  | bis 139.2(6) |
| N(1)—S(2)        | 167.0(4)   |                  |              |
| N(2)—S(3)        | 167.5(4)   |                  |              |
| N(2)—S(4)        | 169.9(3)   |                  |              |
|                  |            |                  |              |
| N(1)—As—N(2)     | 103.7(2)   | As—C(1)—C(2)     | 114.0(3)     |
| N(1)—As—C(1)     | 100.2(2)   | As—C(1)—C(6)     | 126.5(3)     |
| N(2)—As—C(1)     | 99.5(2)    | C(2)—C(1)—C(6)   | 118.9(4)     |
| O(4)...As...O(7) | 133.02(11) | N(1)—S(2)—O(4)   | 102.6(2)     |
| N(1)—As...O(4)   | 60.87(13)  | N(2)—S(4)—O(7)   | 105.3(2)     |
| N(1)—As...O(7)   | 124.00(13) | N—S—O(1-3,5,6,8) | 105.5(2)     |
| N(2)—As...O(4)   | 164.07(13) |                  | bis 109.1(2) |
| N(2)—As...O(7)   | 57.44(12)  | N—S—C            | 103.9(2)     |
| C(1)—As...O(4)   | 80.7(2)    |                  | bis 106.8(2) |
| C(1)—As...O(7)   | 132.7(2)   | O—S—C            | 108.2(2)     |
| As...O(4)—S(2)   | 86.2(2)    |                  | bis 110.1(2) |
| As...O(7)—S(4)   | 80.46(13)  | O—S—O            | 118.4(2)     |
| As—N(1)—S(1)     | 132.1(2)   |                  | bis 119.7(2) |
| As—N(1)—S(2)     | 107.5(2)   | C—C(2-5)—C       | 119.3(5)     |
| S(1)—N(1)—S(2)   | 119.0(2)   |                  | bis 121.0(4) |
| As—N(2)—S(3)     | 126.8(2)   |                  |              |
| As—N(2)—S(4)     | 114.6(2)   |                  |              |
| S(3)—N(2)—S(4)   | 118.6(2)   |                  |              |

fünf As—N-Abstände fallen dagegen mit durchschnittlich 195.2 pm deutlich länger aus, was einen (p-d) $\pi$ -Rückbindungsbeitrag weitgehend ausschließen läßt; ein ähnlicher Effekt tritt in den von uns untersuchten N,N-disulfonylierten Phosphor-Stickstoff-Verbindungen auf.<sup>2</sup> Die längsten hier beobachteten Arsen-Stickstoff-Abstände, As—N(1) in **2** und As—N in **3** mit jeweils 197.9 pm (formale Bindungsordnung nach Pauling <0.7), sind von ähnlicher Größenordnung wie z.B. der As—N-Abstand im Lewis-Säure-Base-Addukt von AsF<sub>5</sub> mit N-Methyl-S,S-difluorsulfoxim (198.5 pm).<sup>19</sup>

Durch inter- und/oder intramolekulare As...O-Sekundärkontakte erreichen die Arsenatome effektive Koordinationszahlen von 3 + 3 in **1** bzw. 3 + 2 in **2** und **3** (Abbildungen 4–6). Der besonders kurze intramolekulare As...O(4)-Abstand in **2** unterschreitet mit 267.1 pm den konventionellen van der Waals-Abstand (337



TABELLE VII  
Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) von 3 (teilweise nur Bereiche angegeben)\*

|                   |            |                |                |
|-------------------|------------|----------------|----------------|
| As-C(1)           | 195.1(3)   | N-S(1)         | 166.4(2)       |
| As-C(2)           | 195.4(3)   | N-S(2)         | 166.7(2)       |
| As-N              | 197.9(2)   | S-O            | 142.7(2)       |
| As...O(2)         | 304.9(2)   |                | bis 143.5(2)   |
| As...O(3i)        | 301.3(2)   | S(1)-C(3)      | 176.0(3)       |
|                   |            | S(2)-C(4)      | 175.9(3)       |
| C(1)-As-C(2)      | 99.25(13)  | As-N-S(1)      | 115.52(10)     |
| N-As-C(1)         | 99.88(10)  | As-N-S(2)      | 125.82(11)     |
| N-As-C(2)         | 97.59(10)  | S(1)-N-S(2)    | 117.87(12)     |
| O(2)...As...O(3i) | 123.87(5)  | N-S(1)-O(2)    | 106.75(11)     |
| C(1)-As...O(2)    | 131.91(9)  | N-S-O(1,3,4)   | 106.99(11)     |
| C(1)-As...O(3i)   | 82.77(9)   |                | bis 109.31(11) |
| C(2)-As...O(2)    | 121.85(10) | N-S(1)-C(3)    | 104.55(12)     |
| C(2)-As...O(3i)   | 81.67(9)   | N-S(2)-C(4)    | 104.52(12)     |
| N-As...O(2)       | 54.41(6)   | O-S-C          | 108.83(12)     |
| N-As...O(3i)      | 177.34(7)  |                | bis 109.54(13) |
| As...O(2)-S(1)    | 77.97(8)   | O(1)-S(1)-O(2) | 117.80(12)     |
|                   |            | O(3)-S(2)-O(4) | 117.26(12)     |

\* Symmetrietransformation für das äquivalente Atom: (i) 1-x, -0.5+y, 1.5-z.

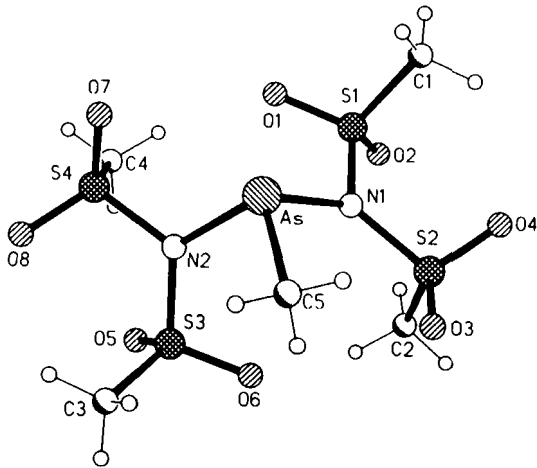


ABBILDUNG 1 Das Molekül von Verbindung 1 im Kristall. Radien sind willkürlich.

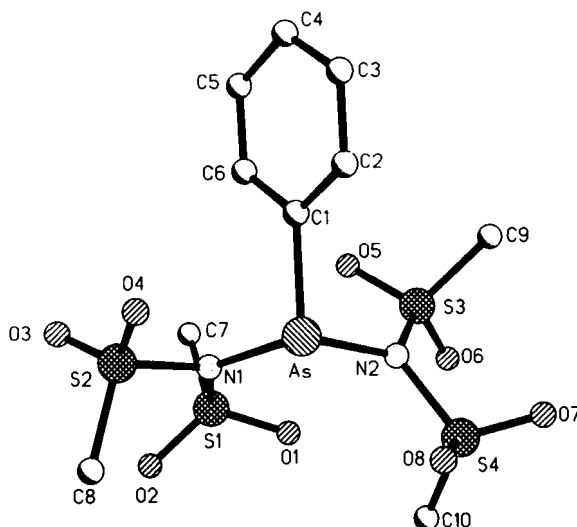


ABBILDUNG 2 Das Molekül von Verbindung 2 im Kristall (ohne H-Atome). Radien sind willkürlich.

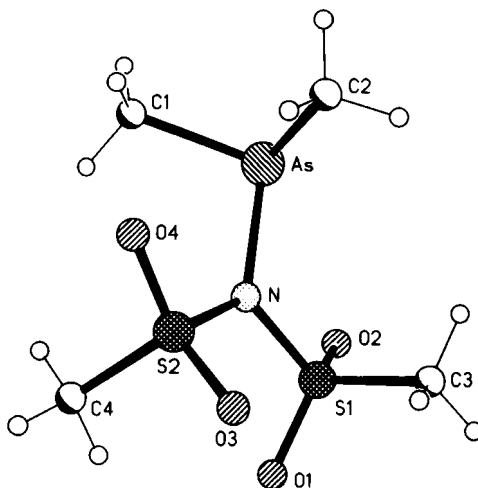


ABBILDUNG 3 Das Molekül von Verbindung 3 im Kristall. Radien sind willkürlich.

pm)<sup>20</sup> immerhin um 21%. Die übrigen als schwach bindend anzusehenden As $\cdots$ O-Kontakte liegen im Bereich 288–305 pm, die restlichen intramolekularen Arsen-Sauerstoff-Abstände über 320 pm. Bei Inspektion der Koordinationspolyeder fällt auf, daß alle As $\cdots$ O-Vektoren ziemlich große Winkel mit der Achse der jeweiligen trigonalen AsN<sub>m</sub>C<sub>n</sub>-Pyramide bilden. Ob sich darin ein stereochemischer Effekt des nichtbindenden Elektronenpaares am Arsen(III)-Atom äußert, bleibt wegen dessen überwiegenden s-Charakters ungewiß.

Durch die intramolekularen As $\cdots$ O-Wechselwirkungen - eine in 3 und je zwei in 1 und 2 - entstehen viergliedrige [N=S=O $\cdots$ As]-Chelatringe, die mit Innen-

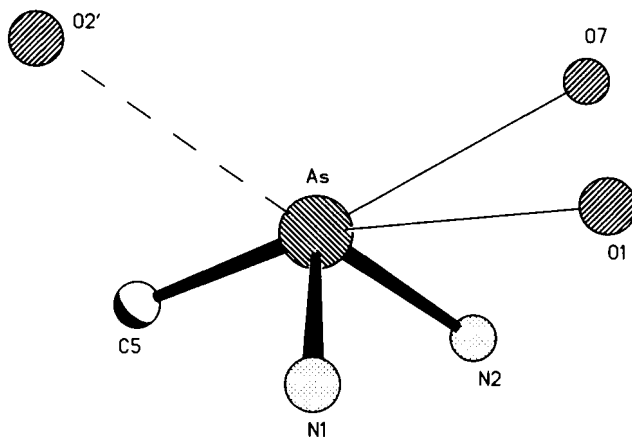


ABBILDUNG 4 Die "3 + 3"-Koordinationsphäre des Arsenatoms in 1. Die längeren Kontakte (oben) sind durch dünnere Bindungsstriche (gebrochen für die intermolekulare Wechselwirkung) gekennzeichnet.

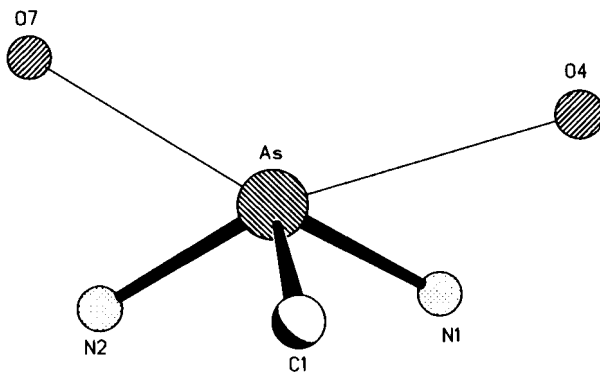


ABBILDUNG 5 Die "3 + 2"-Koordinationsphäre des Arsenatoms in 2. Die längeren Kontakte (oben) sind durch dünnere Bindungsstriche gekennzeichnet.

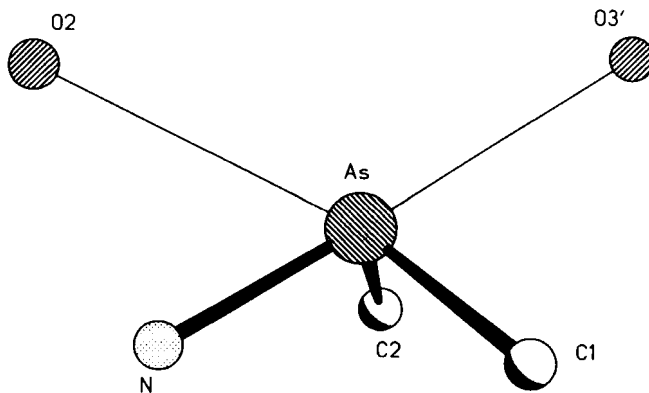


ABBILDUNG 6 Die "3 + 2"-Koordinationsphäre des Arsenatoms in 3. Die längeren Kontakte (oben) sind durch dünnere Bindungsstriche gekennzeichnet.

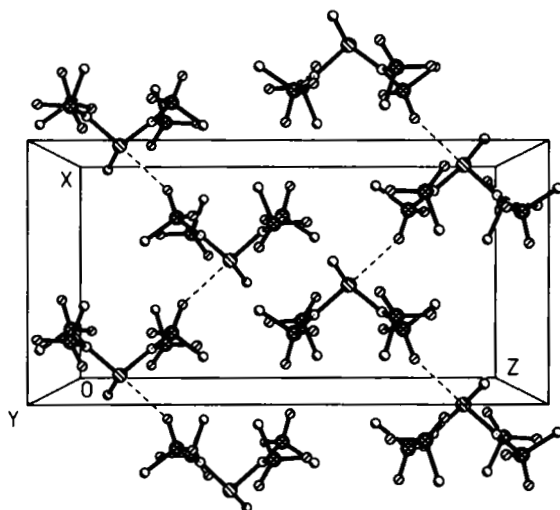


ABBILDUNG 7 Packungsdiagramm von Verbindung 1 (ohne H-Atome). Intermolekulare As—O-Wechselwirkungen sind durch gebrochene Linien dargestellt.

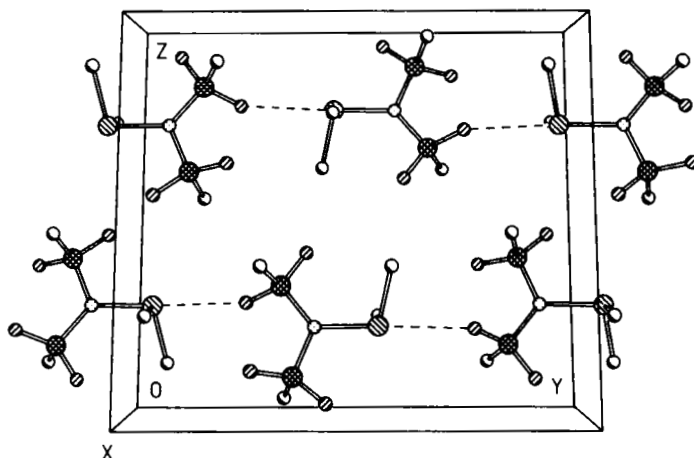


ABBILDUNG 8 Packungsdiagramm von Verbindung 3 (ohne H-Atome). Intermolekulare As—O-Wechselwirkungen sind durch gebrochene Linien dargestellt.

winkelsummen von  $355\text{--}359^\circ$  annähernd planar sind (Einzelwerte der Winkel in Tabellen V–VII). Ähnliche 1,4-Wechselwirkungen zwischen Arsen(III)-Zentren und Sauerstoffatomen der Liganden wurden beispielsweise in den Strukturen der Acetate  $\text{As}(\text{OCOMe})_3$  und  $\text{As}_2\text{O}(\text{OCOMe})_4$  beobachtet ( $\text{As}\cdots\text{O}$  262–284 pm).<sup>21</sup> Über  $[\text{N}=\text{S}=\text{O}\cdots\text{E}]$ -1,4-Wechselwirkungen in Dimesylamiden mit  $\text{E} = \text{P}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{In}, \text{Tl}$  und  $\text{Hg}$  haben wir bereits mehrfach berichtet.<sup>22,23</sup>

Die intermolekularen  $\text{As}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkungen in den Kristallen von 1 und 3 bewirken kettenförmige Anordnungen der Moleküle in Richtung der x-Achse bei 1 (Abbildung 7) bzw. der y-Achse bei 3 (Abbildung 8). In der Packung von 2 wird

TABELLE VIII  
Bindungsgeometrie der Stickstoffatome in 1, 2 und 3

|   | MeAs[N(SO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (1) |       | PhAs[N(SO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (2) |       | Me <sub>2</sub> AsN(SO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub> (3) |
|---|--|-------|--|-------|--|
|   | N(1)   | N(2)  | N(1)   | N(2)  |  |
| As—N (pm)   | 195.4  | 194.2 | 197.9  | 190.6 | 197.9  |
| Mittelwert N—S (pm)   | 168.3  | 167.7 | 167.3  | 168.7 | 166.6  |
| S—N—S (°)   | 116.3  | 117.3 | 119.0  | 118.6 | 117.9  |
| As—N—S (°)  | 112.1  | 115.7 | 107.5  | 114.6 | 115.5  |
|   | 130.7  | 126.8 | 132.1  | 126.8 | 125.8  |
| Winkelsumme an N (°)  | 359.1  | 359.8 | 358.6  | 360.0 | 359.2  |
| Abstand des N-Atoms von<br>der AsS <sub>2</sub> -Ebene (pm) | 9.7  | 4.4   | 11.9   | 0.7   | 9.1  |
| Δ(As—N—S) (°)   | 18.6   | 11.1  | 24.6   | 12.2  | 10.3   |
| As···O (pm)   | 288.6  | 293.8 | 267.1  | 292.8 | 304.9  |

eine Assoziation dieser Art vermutlich durch den Raumbedarf der Phenylgruppe verhindert; der kürzeste intermolekulare Arsen-Sauerstoff-Abstand ist in diesem Falle As···O(8) (1 - x, -y, -z) 412.6(4) pm.

#### *Bindungsgeometrie der Stickstoffatome*

Sämtliche Stickstoffatome in den drei Molekülen weisen eine annähernd trigonal-planare Konfiguration mit Valenzwinkelsummen von 358–360° auf (Tabelle VIII). Die Stickstoff-Schwefel-Abstände sind um 4–8 pm kürzer als die akzeptierte N—S-Einfachbindungslänge von 174 pm; zu den As—N-Abständen s. oben.

Die Valenzwinkel an den Stickstoffatomen weichen zum Teil erheblich vom idealen 120°-Wert ab. Während alle S—N—S-Winkel im relativ engen Bereich 116–119° liegen, ist innerhalb jeder Dimesylamid-Gruppe eine erhebliche Diskrepanz zwischen den beiden As—N—S-Winkeln zu verzeichnen. Die Abweichung der letzteren Winkel vom Idealwert 120° beträgt minimal ±5°, maximal ±12°. Dieser Effekt hängt ganz offensichtlich mit den intramolekularen 1,4-Wechselwirkungen zusammen (Tabelle VIII): Der jeweils kleinere As—N—S-Winkel findet sich innerhalb des [N=S=O···As]-Vierrings und die Differenz Δ(As—N—S) zwischen Winkeln am gleichen Stickstoffatom wird um so größer, je kürzer der von der betreffenden (MeSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-Gruppe ausgebildete As···O-Kontakt ist. Analoge Deformationen der E—N—S-Winkel treten systematisch auch in den oben genannten Element-Dimesylamiden auf.<sup>22,23</sup>

#### EXPERIMENTELLES

Alle Reaktionen wurden in im Vakuum ausgeheizten konventionellen Glasapparaturen unter nachgereinigtem und getrocknetem Stickstoff sowie unter Lichtausschluß durchgeführt. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde mit CaH<sub>2</sub>, Petrolether mit K-Na-Legierung getrocknet (Aufbewahrung über Molekularsieb 4 Å).

Nach Literaturangaben wurden hergestellt:  $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ ,<sup>24</sup>  $\text{MeAsCl}_2$ ,<sup>25</sup>  $\text{PhAsCl}_2$ ,<sup>26</sup> und  $\text{Me}_2\text{AsCl}$ .<sup>27,28</sup> Käufliche Vorstufen waren  $\text{PhAsO}(\text{OH})_2$  (Strem) und  $\text{NaMe}_2\text{AsO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (Merck).

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Bruker AC 200 (200 MHz, Referenzierung auf Lösemittel-Restprotonen). Schmelzpunkte: Büchi B 530. Elementaranalysen: Analytischer Gaschromatograph der Firma Carlo Erba; Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

#### Darstellung der Verbindungen

**Methylarsen(III)-bis(dimesylamid) (1).** 2.41 g (8.60 mmol)  $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$  werden in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert, mit 0.66 g (4.10 mmol)  $\text{MeAsCl}_2$  versetzt und 2 d gerührt. Der nach Abtrennen der unlöslichen und der flüchtigen Bestandteile erhaltene Rückstand wird aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether umkristallisiert. Farblose Kristalle, Zers. ab 192°C; Ausbeute 0.93 g (52%). Mäßig löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , wenig löslich in Petrolether.

Elementaranalyse (% , ber. Werte in Klammern):  $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{AsN}_2\text{O}_6\text{S}_4$  (434.37 g mol<sup>-1</sup>); C 13.82 (13.83); H 3.51 (3.48); N 6.38 (6.45). <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.37 (s; 3 H, As—CH<sub>3</sub>); 3.45 (s; 12 H, S—CH<sub>3</sub>).

**Phenylarsen(III)-bis(dimesylamid) (2).** Zu der Suspension von 6.18 g (22.1 mol)  $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$  in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gibt man 2.45 g (11.0 mmol)  $\text{PhAsCl}_2$ . Nach 3 d Rühren setzt man zur Vervollständigung des Umsatzes weitere 2.90 g (10.4 mmol) des Silbersalzes zu und entfernt 18 h später die unlöslichen und die flüchtigen Komponenten. Durch Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether erhält man farblose Kristalle, Zers. ab 162°C; Ausbeute 4.29 g (79%). Gut löslich in polareren Lösemitteln wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , kaum löslich in Petrolether.

Elementaranalyse (% , ber. Werte in Klammern):  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{AsN}_2\text{O}_6\text{S}_4$  (496.43 g mol<sup>-1</sup>); C 24.28 (24.19); H 3.47 (3.45); N 5.66 (5.64). <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.32 (s; 12 H, CH<sub>3</sub>); 7.5–7.8 (5 H, C<sub>ar</sub>H).

**Dimethylarsen(III)-dimesylamid (3).** Eine Suspension von 1.41 g (5.03 mmol)  $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$  in 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird mit 0.82 g (5.84 mmol)  $\text{Me}_2\text{AsCl}$  versetzt und 18 h gerührt. Nach Abtrennen der stöchiometrischen Menge  $\text{AgCl}$  und Abkondensieren der flüchtigen Bestandteile erhält man 3 als farbloses Pulver, Fp. 125–127°C; Ausbeute 1.29 g (93%). Sehr gut löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , kaum löslich in Petrolether.

Elementaranalyse (% , ber. Werte in Klammern):  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{AsNO}_4\text{S}_2$  (277.20 g mol<sup>-1</sup>); C 17.05 (17.33); H 4.21 (4.37); N 5.01 (5.05); S 23.28 (23.13). <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.81 (s; 6 H, As—CH<sub>3</sub>); 3.29 (s; 6H, S—CH<sub>3</sub>).

#### Röntgenstrukturanalysen

Die Einkristalle wurden durch Lösen der Substanzen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Übersichten mit Petrolether bei 25°C erhalten, in Inertöl (Typ RS3000, Geschenk der Firma Riedel de Haën) auf Glasfäden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (2: Siemens Typ R3; 1 und 3 Stoe Typ STADI-4, jeweils mit Siemens LT-2-Tieftemperaturzusatz). Die Intensitäten wurden mit monochromatisierter Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  = 71.073 pm) gemessen. Gitterkonstanten wurden für 2 aus Diffraktometerwinkeln, für 1 und 3 aus  $\pm\omega$ -Werten von ca. 50 Reflexen im 2 $\theta$ -Bereich 20–23° verfeinert. Für 1 und 3 wurde eine Absorptionskorrektur mittels  $\psi$ -Scans durchgeführt. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und anisotrop auf  $F^2$  verfeinert (Programm SHELXL-93). Wasserstoffatome wurden mit einem Riding-Modell berücksichtigt. Die Gewichtsschemata waren von der Form  $w^{-1} = [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ , wobei  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ . Für 1 und 3 wurde eine Extinktionskorrektur durchgeführt, wobei  $F_{\text{kor}} = F/[1 + 0.001xF^2\lambda^3/\sin 2\theta]^{0.25}$ .

Weitere Einzelheiten (vollständige Bindungslängen und -winkel, H-Atom-Koordinaten, Thermalparameter, Strukturfaktoren) wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt und können dort unter Angabe des vollständigen Literaturzitats und der Hinterlegungsnummern CSD 400501 (1), 400502 (2), 400503 (3) angefordert werden.

#### DANK

Dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, sind wir für die Förderung mit Sachmitteln und für die Vergabe eines Stipendiums an A. W. zu Dank verpflichtet. Herrn A. Weinkauff danken wir für technische Assistenz bei den Röntgenstrukturanalysen.

#### LITERATUR

1. Teil LIV: A. Blaschette, K.-H. Nagel und P. G. Jones, *Z. Naturforsch.*, Teil b, im Druck.
2. A. Blaschette, M. Näveke und P. G. Jones, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **66**, 139 (1992).

3. Ergebnis einer CAS Online-Recherche am 24.3.1993.
4. H. W. Roesky und D. P. Babb, *Inorg. Chem.*, **8**, 1733 (1969).
5. A. Blaschette, E. Wieland, G. Seurig, D. Koch und F. Safari, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **506**, 75 (1983).
6. J. Koketsu, Y. Shibata und K. Ohashi, *Chubu Kogyo Daigaku Kiyo*, **12A**, 107 (1976); *Chem. Abstr.*, **87**, 84098 (1977).
7. H. W. Roesky und G. Sidiropoulos, *Angew. Chem.*, **88**, 759 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **15**, 693 (1976).
8. H. W. Roesky und G. Sidiropoulos, *Z. Naturforsch.*, **32b**, 628 (1977).
9. A. Weitze, Diplomarbeit, TU Braunschweig 1992.
10. F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen und R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1987**, S1.
11. J. Weiss und W. Eisenhuth, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **350**, 9 (1967).
12. E. M. Holt, S. L. Holt und K. J. Watson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1977**, 514.
13. C. Rømming und J. Songstad, *Acta Chem. Scand.*, **A34**, 365 (1980).
14. A. I. Yanovskii, Yu. T. Struchkov, E. N. Dianova, N. A. Chadaeva und B. A. Arbuzov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **249**, 120 (1979); *Dokl. Chem. (Engl. Transl.)*, **249**, 494 (1979).
15. J. L. Atwood, A. H. Cowley, W. E. Hunter und S. K. Mehrotra, *Inorg. Chem.*, **21**, 1354 (1982).
16. A. Gieren, H. Betz, T. Hübner, V. Lamm, M. Herberhold und K. Guldner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **513**, 160 (1984).
17. M. M. Olmstead, P. P. Power und G. A. Sigel, *Inorg. Chem.*, **27**, 2045 (1988).
18. C. Spang, F. T. Edelmann, M. Noltemeyer und H. W. Roesky, *Chem. Ber.*, **122**, 1247 (1989).
19. S. Bellard, A. V. Rivera und G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, **B34**, 1034 (1978).
20. A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68**, 441 (1964).
21. B. Kamenar, M. Bruvo und J. Butumović, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 943 (1993).
22. A. Blaschette, T. Hamann, A. Michalides und P. G. Jones, *J. Organomet. Chem.*, **456**, 49 (1993).
23. A. Blaschette, P. G. Jones, A. Michalides und K. Linoh, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 392 (1993); dort weitere Literaturhinweise.
24. H. K. Cammenga, M. Eppele, A. Blaschette und M. Naveke, *Thermochim. Acta*, **151**, 171 (1989).
25. E. V. Zappi, *An. Soc. Chim. Argentina*, **3**, 447 (1915); *Chem. Abstr.*, **10**, 1523 (1916).
26. R. L. Barker, E. Booth, W. E. Jones, A. F. Millidge und F. N. Woodward, *J. Soc. Chem. Ind. London*, **68**, 289 (1949).
27. W. Steinkopf und W. Mieg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **53**, 1013 (1920).
28. R. G. Kostyanovskii, V. V. Yakshin, S. L. Zimont und I. I. Chervin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1968**, 677; *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, **1968**, 662.