

Received: August 2, 1982

SYNTHESE UND STRUKTUR EINES CYCLODIARS(V)-AZANS MIT DER
KOORDINATIONSZAHL 5 AN DEN ARSENATOMEN

HERBERT W. ROESKY ¹⁾, RAKESH BOHRA ¹⁾ und WILLIAM S. SHELDRIK ²⁾

¹⁾ Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen (B.R.D.)

²⁾ Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH, Mascheroder
Weg 1, D-3300 Braunschweig-Stöckheim (B.R.D.)

Herrn Dr. Herbert Bestian zum 70. Geburtstag gewidmet

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird über die Darstellung des $[(CF_3)_2AsClNSiMe_3]_2$ 3 berichtet. 3 ist der erste viergliedrige As-N-Ring mit Arsenatomen der Koordinationszahl 5. Die Verbindung wurde anhand einer Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

SUMMARY

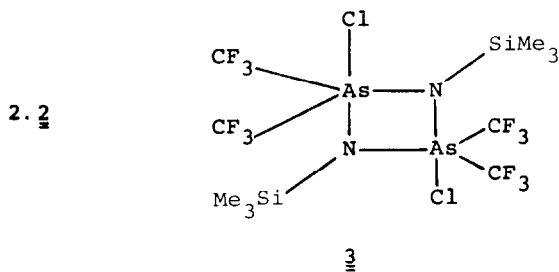
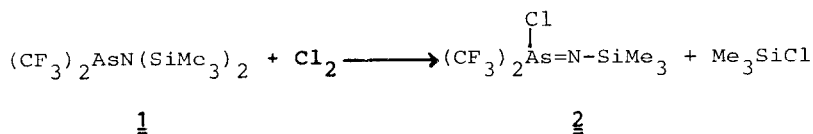
The preparation of $[(CF_3)_2AsClNSiMe_3]_2$ 3 is reported. 3 is the first four-membered As-N-ring with arsenic atoms of coordination number 5. The compound was characterized on the basis of an X-ray analysis.

EINLEITUNG

Viergliedrige Ringe, die die Baueinheit N_2P_2 (V) enthalten, sind in den letzten Jahren ausgiebig untersucht worden [1]. Die Cyclodiphos(V)azane sind aufgrund von Strukturuntersuchungen in der Regel planar gebaut [2]. Entsprechende Homologe des Arsens waren nicht bekannt. Cycldiars(V)azane sind von besonderem Interesse, weil der viergliedrige Ring aus zwei Arsenatomen der Koordinationszahl 5 aufgebaut ist und Pseudorotation an den Arsenatomen in einer mehr oder weniger konzentrierten Form ablaufen könnte.

ERGEBNISSE

$(CF_3)_2AsN(SiMe_3)_2$ 1, dargestellt aus $(CF_3)_2AsCl$ und $LiN(SiMe_3)_2$ reagiert mit elementarem Chlor zunächst zum monomeren $(CF_3)_2ClAs=NSiMe_3$ 2, welches beim Stehenlassen oder Abziehen des Lösungsmittels zum viergliedrigen Ring 3 dimerisiert.



3 ist ein weißer kristalliner Festkörper, der bei $116^\circ C$ schmilzt. Im ^{19}F -NMR-Spektrum findet man sowohl bei Raumtemperatur als auch bei $-120^\circ C$ lediglich ein Resonanzsignal bei -58.1 ppm. Eine Röntgenstrukturanalyse von 3 [3] ergab, daß das Molekül ein kristallographisches Inversionszentrum besitzt. Somit ist der Vierring planar.

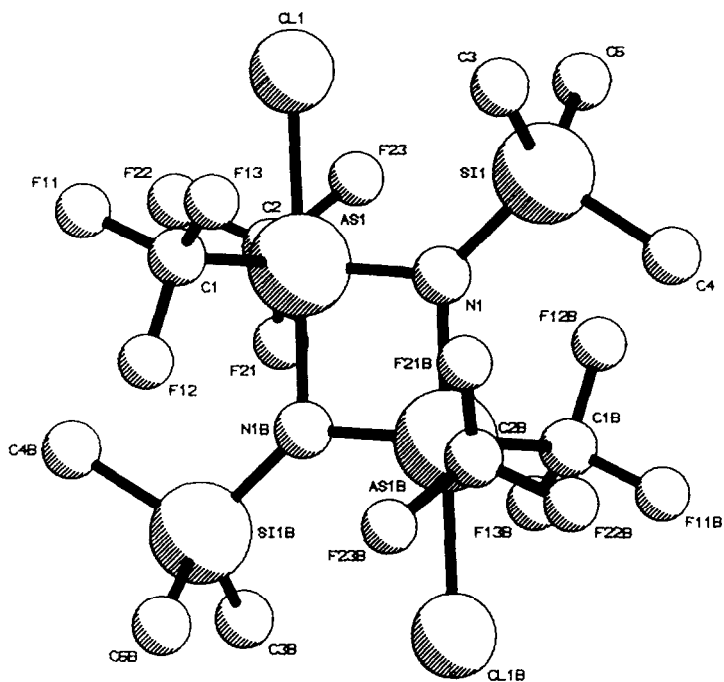


Bild. Molekülstruktur von $[(\text{CF}_3)_2\text{AsClNSiMe}_3]_2$

Eine verzerrte trigonal bipyramidale Geometrie mit axialen und äquatorialen As-N-Abständen von 1.933(7) bzw. 1.768(7) Å wird für das Arsenatom beobachtet. Dieser Unterschied von 0.165 Å ist etwas größer als der, der für P-N-Abstände in Cyclodiphos(V)azane gefunden worden ist (0.12 - 0.14 Å [4]). Der axiale As-Cl-Abstand beträgt 2.296(4) Å. Am N(1) wird eine trigonale Koordination beobachtet. Der Si-N-Abstand von 1.783(7) Å ist nur wenig kürzer als für eine Si-N-Einfachbindung (1.81 Å) erwartet wird. Offenbar spielt eine (p→d)π-Wechselwirkung zwischen N und Si, die bei anderen Verbindungen zu einer erheblichen Bindungsverkürzung führt (0.06 - 0.16 Å), in diesem Falle keine bedeutende Rolle. Ein noch längerer Si-N-Abstand

von 1.822(9) Å wurde bei einem analogen Cyclophosphor(V)azan beobachtet [5], [6]. $\underline{3}$ ist eine wichtige Zwischenstufe für die Synthese von As-N-Heterocyclen mit As der Koordinationszahl (KZ) 4 und Stickstoff der KZ 2. In siedendem n-Hexan reagiert $\underline{3}$ unter Trimethylchlorsilanabspaltung zu den sechs- und achtgliedrigen As-N-Ringen der Zusammensetzung $[(CF_3)_2AsN]_{3,4}$.

EXPERIMENTELLES

In eine Lösung von 6,95 g (18,6 mmol) $\underline{1}$ in 20 ml CH_2Cl_2 (δ_{CF_3} -51.5 ppm) werden unter Kühlung mit flüssiger Luft 1,37 g (19,5 mmol) elementares Chlor einkondensiert. Man erwärmt die Mischung langsam und rührt noch 2 weitere h bei Raumtemperatur. Der Verlauf der Reaktion läßt sich mit Hilfe von ^{19}F -NMR-Untersuchungen verfolgen, wobei $\underline{2}$ (δ_{CF_3} -54.2 ppm) nachweisbar ist. Hält man die Reaktionsmischung 24 h lang bei 30°C, so wird sämtliches $\underline{2}$ in $\underline{3}$ überführt. $\underline{3}$ fällt als weißer kristalliner Feststoff an. Ausb. 3,5 g (56 %). $\underline{3}$ kann aus Methylenchlorid oder n-Hexan umkristallisiert werden.

DANKSAGUNG

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. R.B. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.

LITERATUR

- 1 R.K. Harris, M.J.M. Wazeer, O. Schlak, R. Schmutzler, Phosphorus and Sulfur **11**, (1981) 221.
- 2 W.S. Sheldrick, M.J.C. Hewson, Acta Cryst. **B31**, 1209 (1975); R.K. Harris, M.J.M. Wazeer, O. Schlak, R. Schmutzler, W.S. Sheldrick, J.C.S. Dalton (1977) 517.

- 3 3 kristallisiert orthorhombisch Pbca mit a = 11.979(5),
b = 15.451(4), c = 13.166(7) Å, Z = 4, D_{ber} = 1.83 g.cm⁻³.
Die Struktur wurde zu R = 0.066, R_w = 0.059 für 955 unabhängige
Reflexe verfeinert.
- 4 W.S. Sheldrick, Topics Curr. Chem. 73, (1978) 1.
- 5 J.A. Gibson, G.-V. Rösenthaller, D. Schomburg, W.S. Sheldrick,
Chem. Ber. 110, (1977) 1887.
- 6 Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim
Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514
Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer
CSD 50 175, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert
werden