

1,2-Di-*tert*-butyl-3,3-diethyl-1,2,3-diphosphagermran, C₁₂H₂₈GeP₂*

VON KARL-FRIEDRICH TEBBE UND BERNHARD FRECKMANN

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln, Greinstrasse 6, D-5000 Köln 41, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 27. Juni 1983; angenommen am 18. Oktober 1983)

Abstract. $M_r = 306.89$, monoclinic, $C2/c$, $a = 51.935(11)$, $b = 9.786(3)$, $c = 10.137(3)$ Å, $\beta = 100.02(2)^\circ$, $V = 5073.40$ Å³, $D_x = 1.205$ Mg m⁻³, $Z = 12$, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 1.950$ mm⁻¹, $F(000) = 1944$, $T = 113$ K. The crystal structure has been solved by direct and Fourier methods from diffractometer data and refined by full-matrix least squares to $R = 0.064$ for 2903 observed reflections [$|F_o| \geq 4\sigma(F_o)$]. The structure contains both generally and specially positioned molecules each with a three-membered P₂Ge heterocycle as the main feature.

Einleitung. Die Reihe der Dreiring-Heterocyclophosphane vom Typ (RP)₂ER'₂ mit den Elementen der 4. Hauptgruppe $E = \text{C, Si}$ (Baudler, 1980) konnte um entsprechende Verbindungen mit Germanium und $R = \textit{tert}$ -Butyl, $R' = \text{Phenyl}$ oder Ethyl erweitert werden (Baudler & Suchomel, 1983). Wir haben eine dieser Verbindungen durch eine Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen charakterisiert, weil einerseits nur vereinzelt Strukturdaten über Germanium-Dreiring-Verbindungen vorliegen (Masamune, Hanzawa & Williams, 1982), über Germanium-Dreiring-Heterocyclen noch fehlen, die Phosphor–Germanium-Bindung erst in wenigen Beispielen charakterisiert ist (Übersicht in Tebbe & Fröhlich, 1983), und weil andererseits die Untersuchung des Einflusses des im Vergleich zum Silicium grösseren Germaniums auf die Bindungslängen und -winkel im Dreiring reizvoll erscheint. Die Silicium-Dreiring-Verbindung (*t*-BuP)₂SiPh₂ ist bereits strukturell untersucht worden (Tebbe, 1980).

Experimentelles. (a) *Darstellung und Charakterisierung* (Baudler & Suchomel, 1983). (*t*-BuP)₂GeEt₂ lässt sich durch [2 + 1]-Cyclocondensation von K-(*t*-Bu)P–P(*t*-Bu)K mit Et₂GeCl₂ in *n*-Pentan bei 195 K darstellen und durch Kristallisation aus *n*-Pentan in reiner Form gewinnen. Die Substanz fällt hierbei in langen, farblosen Nadeln an, die oberhalb 248 K schmelzen und extrem oxidations- und hydrolyseempfindlich sind. Unter Schutzgas ist sie bei niedriger

Temperatur beständig. Ihre Konstitution als Dreiring-Verbindung wurde mit analytischen und spektroskopischen Methoden hergeleitet (Elementaranalyse, kryoskopische Molmasse-Bestimmung; MS; IR, Raman; ³¹P-, ¹H-NMR) und durch die nachfolgend beschriebene Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

(b) *Sammlung der Röntgenbeugungsdaten.* Stäbchenförmiger Kristall (nach [010]; $\approx 0,1 \times 0,3 \times 0,1$ mm); kalte, trockene Stickstoffatmosphäre; wegen der Zersetzlichkeit der Substanz sehr schnelle Datennmessung (P₂, Syntex, Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator; 50 kV / 35 mA; ω -Scan-Mode, Basis-Scanbreite $\pm 1,0^\circ$, variable Scan-Geschwindigkeit $6,0 \leq v \leq 29,3^\circ \text{ min}^{-1}$; $\sin\theta/\lambda \leq 0,62$ Å⁻¹, $0 \leq h \leq 64$, $0 \leq k \leq 12$, $-12 \leq l \leq 12$; 5434 Reflexe, Messzeit 31 h; Kontrollreflex 660, keine Intensitätsänderung; Gitterkonstanten aus den Winkelpositionen von sieben Reflexen mit $8,2^\circ \leq \theta \leq 13,4^\circ$; Schwenkaufnahmen um [100], [010] und [001]).

Wegen der für $C2/c$ ungewöhnlichen Zellbesetzung $Z = 12$ (hergeleitet über eine Volumenabschätzung nach $v_{\text{Zelle}} / \sum v_{\text{Inkr}} = 3056 / 243 = 12,6$; Biltz, 1934) wurde die Metrik mit dem Programm TRACER (Lawton, 1967) überprüft. Die Aufstellung der Struktur in einem Gitter höherer Symmetrie erscheint hiernach nicht möglich, wie auch die Niggli-Matrix (102,76; 698,27; 95,82/–47,91; 0; –45,80) der reduzierten (primitiven) Zelle anzeigt. Diese lässt keine weiteren Zusammenhänge erkennen. Eine zusätzliche Kontrolle der Laue-Symmetrie erfolgte durch Berechnung der Reflexlagen und -intensitäten nach Abschluss der Strukturanalyse.

Zur Datenreduktion wurden wie üblich Polarisations- und Lorentzfaktoren berechnet. Eine Absorptionskorrektur haben wir nicht durchgeführt.

(c) *Strukturbestimmung und Verfeinerung.* Die Laue-Symmetrie $2/m$ und die beobachteten Auslöschungen $h + k = 2n + 1$ für hkl und $l = 2n + 1$ für $h0l$ sind für die Raumgruppen Cc und $C2/c$ charakteristisch. Da das Vorzeichenproblem in der auf Grund der Intensitätsstatistik und der Verteilung der Harker-Vektoren wahrscheinlicheren Raumgruppe $C2/c$ mit direkten Methoden nicht gelöst werden konnte, wurde versucht, die Reflexphasen in der Raumgruppe Cc zu berechnen. Einem Lösungsvorschlag konnten die

* Beiträge zur Strukturchemie phosphorhaltiger Ketten und Ringe. 8. Teil 7: Tebbe & Fröhlich (1983).

zu drei unabhängigen Ringen gebundenen Germanium- und Phosphoratome entnommen und in anschliessenden Verfeinerungsschritten bestätigt werden. Das Strukturmodell liess sich mit Fouriermethoden schrittweise erweitern und schliesslich auch vervollständigen, blieb aber trotz der gegenseitigen Anbindung der Atome mit sinnvollen Bindungslängen und -winkeln bis zum Schluss durch hohe Parameter-Korrelationen, einige seltsame Temperaturfaktoren und Unstimmigkeiten in den Elektronendichten belastet ($R = 0,074$ für die beobachteten Daten).

Die Herleitung des korrekten Modells gelang schliesslich nach dem Auffinden der zweizähligen Achse und der Rückrechnung der Lageparameter für die Raumgruppe $C2/c$. Die Verfeinerung ('least squares', volle Matrix, $R = 0,089$ bei isotropen Temperaturfaktoren) mit anisotropen Temperaturfaktoren endete schliesslich für die 2903 als beobachtet eingestuft Daten [$|F_o| \geq 4\sigma(F_o)$; Eliminierung von 7 weiteren messgeschädigten Reflexen] bei $R = 0,064$ und $wR = 0,070$ [$R = 0,110$ und $wR = 0,116$ für sämtliche 4684 unabhängige Messdaten, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0,00105|F|^2$; Berücksichtigung der H-Lagen in starren Methyl- und Methylen-Gruppen mit jeweils gemeinsamem isotropen Temperaturkoeffizienten]. Sämtliche Elemente der Korrelationsmatrix waren kleiner als 0,5. Auch in Abhängigkeit von $|F_o|$, $\sin\theta/\lambda$, h , k , l und der Parität der Reflexe blieben die R -Werte nahezu konstant. Die relativen Parameter-Verschiebungen $|\Delta|/\sigma$ waren im letzten Verfeinerungsschritt kleiner als 10^{-3} . Die Differenz-Elektronendichte enthält keine unerwarteten Merkmale ($-1,24 \leq \Delta\rho \leq 1,18$ e \AA^{-3}).

Die Lageparameter sind in Tabelle 1 aufgelistet. Tabelle 2 enthält wichtige Abstände.* Die Datenreduktion wurde mit dem Programmsystem *EXTL* auf einem Eclipse-Rechner im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Münster, die Strukturlösung und Verfeinerung mit dem Programm *SHELX76* (Sheldrick, 1976) auf einer Rechenanlage CDC72/76M im Rechenzentrum der Universität zu Köln durchgeführt. Die abschliessende Berechnung der struktureometrischen Grössen erfolgte mit dem Programm *ORFFE3* (Busing, 1971). Vorlagen für die Abbildungen wurden mit dem Programm *ORTEP* (Johnson, 1976) auf einer Rechenanlage PDP 11/34 (Chemische Institute der Universität zu Köln) angefertigt. Die Atomformfaktoren für die neutralen Atome H, C, P, Ge und die Dispersionskorrekturen entstammen den *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

* Listen mit den Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren, den berechneten H-Lagen, Bindungswinkeln, Torsionswinkeln, den Strukturparametern, eine Projektion nach [001] und ein Bild der Zelle sind bei der British Library Lending Division als Supplementary Publication No. SUP 38967 (33 pp.) hinterlegt worden. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 1. $(t\text{-BuP})_2\text{GeEt}_2$: Atomlagen und isotrope Temperaturkoeffizienten (Standardabweichungen)

Die über $T = \exp(-8\pi^2 U \sin^2\theta/\lambda^2)$ definierten thermischen Parameter $U(\text{\AA}^2)$ sind der abschliessenden isotropen Verfeinerung entnommen worden.

	x	y	z	U_{iso}
Ge(1)	0	0,08250 (12)	$\frac{1}{4}$	0,0240 (4)
P(01)	0,00683 (4)	0,2881 (2)	0,3607 (2)	0,0227 (7)
Ge(2)	0,15977 (2)	0,07573 (9)	0,11583 (8)	0,0240 (3)
P(21)	0,16080 (4)	0,2692 (2)	-0,0120 (2)	0,0231 (7)
P(22)	0,17930 (4)	0,2741 (2)	0,2032 (2)	0,0240 (7)
C(101)	-0,0278 (2)	-0,0320 (8)	0,2991 (8)	0,033 (3)
C(102)	-0,0434 (2)	-0,1041 (9)	0,1752 (9)	0,047 (4)
C(011)	0,0415 (2)	0,3561 (8)	0,3819 (8)	0,029 (3)
C(012)	0,0579 (2)	0,3017 (10)	0,2818 (8)	0,036 (3)
C(013)	0,0549 (2)	0,3186 (9)	0,5237 (8)	0,035 (3)
C(014)	0,0385 (2)	0,5122 (8)	0,3685 (10)	0,040 (3)
C(201)	0,1769 (2)	-0,0819 (9)	0,0483 (8)	0,044 (3)
C(202)	0,1906 (2)	-0,1762 (10)	0,1564 (9)	0,051 (4)
C(203)	0,1302 (2)	0,0218 (9)	0,2003 (8)	0,036 (3)
C(204)	0,1081 (2)	-0,0454 (11)	0,0992 (10)	0,055 (4)
C(211)	0,1311 (2)	0,3821 (8)	-0,0228 (7)	0,023 (3)
C(212)	0,1138 (2)	0,3550 (9)	0,0836 (8)	0,030 (3)
C(213)	0,1146 (2)	0,3547 (9)	-0,1636 (7)	0,032 (3)
C(214)	0,1408 (2)	0,5301 (8)	-0,0135 (9)	0,036 (3)
C(221)	0,2154 (2)	0,2840 (9)	0,1988 (8)	0,033 (3)
C(222)	0,2257 (2)	0,1814 (10)	0,1087 (9)	0,044 (4)
C(223)	0,2294 (2)	0,2627 (12)	0,3441 (9)	0,052 (4)
C(224)	0,2211 (2)	0,4304 (10)	0,1531 (11)	0,053 (4)

Tabelle 2. $(t\text{-BuP})_2\text{GeEt}_2$: Ausgewählte Bindungslängen in \AA (Standardabweichungen)

Ge(1)-P(01)	2,301 (2)	Ge(2)-P(21)	2,300 (2)	Ge(2)-P(22)	2,296 (2)	
P(01)-P(01)	2,232 (4)	P(21)-P(22)	2,226 (3)			
Ge(1)-C(101)	1,958 (8)	Ge(2)-C(201)	1,963 (9)	Ge(2)-C(203)	1,956 (9)	
C(101)-C(102)	1,543 (11)	C(201)-C(202)	1,513 (12)	C(203)-C(204)	1,548 (12)	
P(01)-C(011)	1,898 (8)	P(21)-C(211)	1,887 (8)	P(22)-C(221)	1,887 (9)	
C(011)-C(012)	1,529 (13)	C(211)-C(212)	1,539 (12)	C(221)-C(222)	1,514 (13)	
	-C(013)	1,528 (11)	-C(213)	1,553 (10)	-C(223)	1,539 (11)
	-C(014)	1,539 (11)	-C(214)	1,531 (11)	-C(224)	1,550 (13)

Tabelle 3. $(t\text{-BuP})_2\text{GeEt}_2$: Strukturvergleich für Phosphor-Dreiring-Verbindungen $(t\text{-BuP})_2X$ mit den tert-Butyl-Substituenten in trans-Stellung

Die (mittleren) Abstände sind in \AA , die (mittleren) Winkel in Grad angegeben.

Verbindung	$d(\text{P}-\text{P})$	$\varphi(\text{P}-\text{P}-X)$	$d(X-\text{P})$	$\varphi(\text{P}-X-\text{P})$	$\tau(\text{C}-\text{P}-\text{P}-\text{C})$
$(t\text{-BuP})_2\text{GeEt}_2^a$	2,229 (4)	61,0 (1)	2,299 (3)	58,0 (1)	138,6
$(t\text{-BuP})_2\text{SiPh}_2^b$	2,226 (2)	60,0 (1)	2,225 (2)	60,0 (1)	140,9
$(t\text{-BuP})_2\text{BNEt}_2^c$	2,225 (1)	54,0 (1)	1,893 (1)	72,0 (1)	151,7
$(t\text{-BuP})_2\text{C} = \text{C}(\text{PhCl})_2^d$	2,198 (5)	52,3 (5)	1,797 (11)	75,4 (4)	156,0
$(t\text{-BuP})_2^e$	2,188 (1)	60,9 (1)	2,216 (4)	59,6 (1)	141,4
$(t\text{-BuP})_2\text{Cr}(\text{CO})_2^f$	2,189 (4)	60,7 (1)	2,211 (1)	59,7 (1)	131,4
zum Vergleich:					
$12,4,6\text{-}(t\text{-Bu})_3\text{PhP}_1\text{S}^g$	2,249 (3)	57,7 (1)	2,103 (3)	64,6 (1)	~ 180

Literatur: (a) diese Arbeit. (b) Tebbe (1980). (c) Fehér, Fröhlich & Tebbe (1981). (d) Baudler, Saykowski, Hintze, Tebbe, Heinlein, Vissers & Fehér (1983). (e) Hahn, Baudler, Krüger & Tsay (1982). (f) Tebbe & Fehér (1983). (g) Yoshifuji, Ando, Shibayama, Inamoto, Hirotsu & Higuchi (1983).

Diskussion. Die Struktur wird aus zwei kristallographisch verschiedenen, strukturell aber nahezu gleichen Molekülen (*t*-BuP)₂GeEt₂ aufgebaut, die eine spezielle (Symmetrie 2) und eine allgemeine Lage (Symmetrie 1) besetzen. Das letztere enthält in Näherung ebenfalls eine zweizählige Achse. Den Kern der Moleküle bildet jeweils ein P₂Ge-Heterocyclus (Fig. 1), der wegen der unterschiedlichen kovalenten Radien der beteiligten Atome streng (2) oder angenähert (1) als gleichschenkliges Dreieck vorliegt. Als bemerkenswertes Strukturmerkmal folgt ein extrem kleiner Ring-Innenwinkel $\varphi = 58,0 (1)^\circ$ am Germanium-Atom, dessen weitere Verengung durch den P–Ge-Abstand begrenzt wird, der hier den kleinsten bisher beobachteten Wert $\bar{d}(\text{Ge–P}) = 2,299 (3) \text{ \AA}$ aufweist [Übersicht über Strukturen von Ge–P-Verbindungen in Tebbe & Fröhlich (1983)]. Gleichzeitig liegen die Bindungslängen zwischen den Phosphor-Atomen mit $\bar{d}(\text{P–P}) = 2,229 (4) \text{ \AA}$ und die Bindungswinkel an den Phosphor-Atomen mit $\bar{\varphi}(\text{Ge–P–P}) = 61,02 (8)^\circ$ im oberen Bereich der sonst für Phosphor-Dreiringverbindungen mit *trans*-ständigen *tert*-Butyl-Substituenten an benachbarten Phosphor-Atomen beobachteten Werte (Übersicht in Tabelle 3). Diese zerfallen nach den bisherigen Analysen in zwei Gruppen mit den Schwerpunkten $\bar{d}(\text{P–P}) = 2,227 (2)$ und $2,192 (6) \text{ \AA}$, wobei Korrelationen mit anderen geometrischen Größen oder den Bindungseigenschaften der beteiligten Atome nicht erkennbar sind. Es wird aber deutlich, dass in der hier vorgestellten Molekülstruktur ein Kompromiss zwischen der Verkleinerung des endocyclischen Winkels am Ge, der Stauchung der P–Ge- und der Dehnung der P–P-Bindung erreicht wird.

Die beiden Molekülhälften des allgemein gelegenen Moleküls und diejenige des Moleküls der Punktsymmetrie 2 unterscheiden sich nur wenig, wie ein Vergleich der Bindungslängen zeigt (siehe Tabelle 2) und wie eine zur Kontrolle berechnete paarweise Angleichung der drei kristallographisch unabhängigen Halbmoleküle (Et→)Ge–P(*t*-Bu) beweist ($|\Delta d|^2 \leq 0,007 \text{ \AA}^2$; Berechnung mit dem Programm *BMFIT*; Yuen & Nyburg, 1979). Allein in der Verdrillung der *tert*-Butyl-Substituenten [$\bar{\Delta}\tau(\text{P–P–C–C}) = 1,6 (10)^\circ \{1\}, 6,4 (6)^\circ \{2\}$] und in der Verkippung der Ethyl-Substituenten [$\bar{\Delta}\tau(\text{P–Ge–C–C}) = 1,0 (3)^\circ \{1\}, 4,9 (11)^\circ \{2\}$] unterscheiden sich diese geringfügig.

Die Geometrie der Substituenten ist normal und entspricht völlig dem bei anderen *tert*-butylsubstituierten Phosphor-Ringverbindungen beobachteten und bereits ausführlicher diskutierten Bild [vgl. Tebbe & Fröhlich (1983) und die in Tabelle 3 angegebene Literatur]. Der Einfluss des gespannten Dreirings auf die Anordnung der Substituenten ist ebenso offensichtlich wie die ψ -tetraedrische Umgebung des Phosphors. Bedingt durch das Streben der Ringatome nach tetraedrischer Umgebung bei +synclinaler Anordnung der freien Elektronenpaare an den Phos-

phoratomen ist die Anordnung der *tert*-Butyl-Substituenten zueinander –anticlinal, diejenige der *tert*-Butyl- zu einem der Ethyl-Substituenten syn- und zu dem anderen fast antiperiplanar. Die einzelnen Moleküle sind daher chiral. Im Kristall liegen die beiden Enantiomere nebeneinander vor.

Die Moleküle sind in Schichten parallel (10 $\bar{1}$) gepackt (Fig. 2). Inter-molekulare Abstände, die auf besondere Wechselwirkungen ausser den üblichen van der Waals-Kontakten zwischen den Wasserstoffatomen schliessen lassen, werden nicht beobachtet.

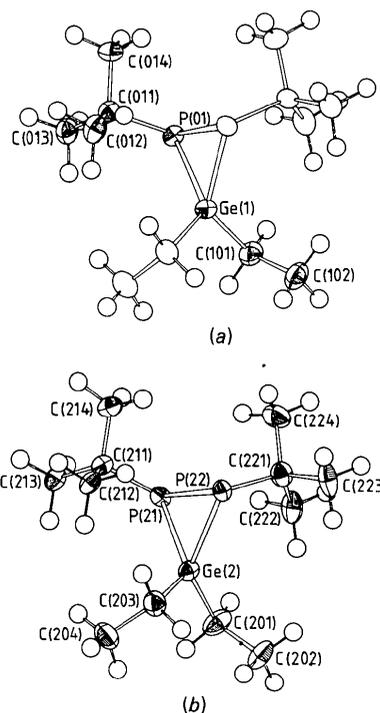


Fig. 1. (*t*-Bu)₂GeEt₂ Molekülstruktur mit thermischen Ellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit) und dem Bezeichnungsschema für die Atome. (a) Molekül der Punktsymmetrie 2. (b) Molekül der Punktsymmetrie 1.

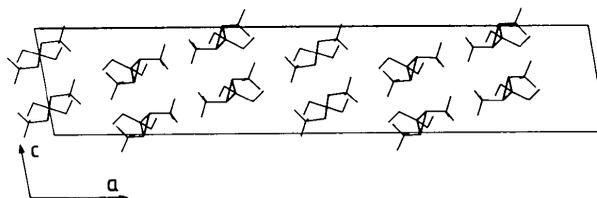


Fig. 2. (*t*-Bu)₂GeEt₂. Projektion der Kristallstruktur nach [010].

Die vorliegende Arbeit entstand in enger Zusammenarbeit mit Frau Prof. Dr. M. Baudler und Herrn Dr. H. Suchomel (Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln), die uns die Kristalle überlassen und uns bei der Diskussion der Ergebnisse geholfen haben. Die Messung der Intensitäten erfolgte im Anorganische-Chemischen Institut der Universität Münster. Herr Prof. Dr. B. Krebs stellte dort die Messzeit zur Verfügung und Herr Dr. M. Hein unterstützte uns bei der Durchführung der Messungen. Den Genannten sei für ihre Hilfen gedankt.

Literatur

- BAUDLER, M. (1980). *Pure Appl. Chem.* **52**, 755–769.
 BAUDLER, M., SAYKOWSKI, F., HINTZE, M., TEBBE, K.-F., HEINLEIN, TH., VISSERS, A. & FEHÉR, M. (1983). *Chem. Ber.* Im Druck.
 BAUDLER, M. & SUCHOMEL, H. (1983). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **503**, 7–14.
 BILTZ, W. (1934). *Raumchemie der festen Stoffe*. Leipzig: Verlag von Leopold Voss.

- BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
 FEHÉR, M., FRÖHLICH, R. & TEBBE, K.-F. (1981). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **474**, 31–42.
 HAHN, J., BAUDLER, M., KRÜGER, C. & TSAY, Y.-H. (1982). *Z. Naturforsch. Teil B*, **37**, 795–805.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEP*. Report ORNL-5138 (third revision of ORNL-3794). Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 LAWTON, S. L. (1967). *TRACER*. A Fortran Lattice-Transformation-Cell-Reduction Program. Mobil Oil Corporation Research Department, Paulsboro, New Jersey, Ver. St.
 MASAMUNE, S., HANZAWA, Y. & WILLIAMS, D. J. (1982). *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 6136–6137.
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76. A Program for Crystal Structure Determination*. Univ. Cambridge, England, unveröffentlicht.
 TEBBE, K.-F. (1980). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **468**, 202–212.
 TEBBE, K.-F. & FEHÉR, M. (1983). *Z. Naturforsch. Teil B*. Im Druck.
 TEBBE, K.-F. & FRÖHLICH, R. (1983). *Z. Anorg. Allg. Chem.* Im Druck.
 YOSHIFUJI, M., ANDO, K., SHIBAYAMA, K., INAMOTO, N., HIROTSU, K. & HIGUCHI, T. (1983). *Angew. Chem.* **95**, 416.
 YUEN, P. S. & NYBURG, S. C. (1979). *J. Appl. Cryst.* **12**, 258.

Acta Cryst. (1984). **C40**, 257–260

Charge-Transfer Complex from the Reaction Between 10-Methyl-5,10-dihydrophenarsazine (MPA) and 2,2'-(2,3,5,6-Tetrafluoro-2,5-cyclohexadiene-1,4-diyldene)dipropanedinitrile (TCNQF₄) in Acetonitrile: $[(C_{13}H_{12}AsNO)_2H]^+[(C_{12}F_4N_4)_2]^- (C_{13}H_{12}AsNO)(CH_3CN)$

BY K. DIETZ, H. J. KELLER* AND D. WEHE

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1, Federal Republic of Germany

(Received 23 August 1982; accepted 24 October 1983)

Abstract. $M_r = 1413.88$, monoclinic, $P2_1/a$, $a = 14.305$ (5), $b = 25.420$ (9), $c = 17.669$ (5) Å, $\beta = 106.78$ (2)°, $V = 6151.53$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.526$, $D_m = 1.542$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 16.81$ mm⁻¹, $F(000) = 2836$, $T = 293$ K. Final $R = 0.100$ for 3357 unique observed reflections. The complex [(10-methyl-5,10-dihydrophenarsazine 10-oxide)₂H]⁺[(TCNQF₄)₂]⁻(10-methyl-5,10-dihydrophenarsazine 10-oxide)(acetonitrile) can be prepared by reacting neutral MPA with neutral TCNQF₄ in acetonitrile. All 10-methyl-5,10-dihydrophenarsazine 10-oxide (MPAO) units are folded around the N–As line by 8(2), 3(2) and 11(2)°, respectively. Also

the C–(CN)₂ groups are not coplanar with the TCNQF₄ ring planes. [(MPAO)₂H]⁺, [(TCNQF₄)₂]⁻ and (MPAO)₂ dimers occur in the lattice with intermolecular overlap between [(MPAO)₂H]⁺ and adjacent [(TCNQF₄)₂]⁻ dimers; however, these overlaps are not continued to other unit cells.

Introduction. Charge-transfer complexes containing partially oxidized 10-dialkyl-5,10-dihydrophenazines have found recent interest (Endres, Keller, Moroni & Nöthe, 1980; Soos, Keller, Ludolf, Queckbörner, Wehe & Flandrois, 1981; Keller & Soos, 1984). The intermolecular interactions in these solids should be enhanced by using heterocycles like MPA, with the larger heteroatom arsenic, as donors.

* To whom correspondence should be addressed.