

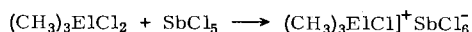
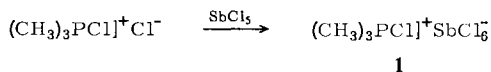
Armin Schmidt

Notiz zur Darstellung des Trimethylchlorarsonium- und -stibonium-hexachloroantimonats(V)

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

(Eingegangen am 24. Juli 1968)

Kürzlich wurde über die Darstellung des Trimethylchlorphosphonium-hexachloroantimonats(V) (**1**)¹⁾ durch Umsetzung des ionisch aufgebauten Trimethylphosphindichlorids²⁾ mit Antimon(V)-chlorid berichtet. Auch die kovalenten Trimethylarsin-^{3,4)} und -stibindichloride^{5,6)} mit trigonal bipyramidaler Struktur reagieren mit Antimon(V)-chlorid im Molverhältnis 1:1 unter Bildung bisher unbekannter Salze, die dem Trimethylchlorphosphonium-hexachloroantimonat(V) entsprechen.



	E1
2	As
3	Sb

Die IR-Spektren dieser Verbindungen wurden aufgenommen und durch Vergleich mit dem von **1** unter der Annahme tetraedrisch aufgebauter Kationen mit C_{3v}-Symmetrie zugeordnet. Die Daten der ¹H-NMR-Spektren dieser Verbindungen sind ebenfalls in der Tab. wiedergegeben.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden im Bereich von 4000 bis 1325/cm als Verreibungen in Hostaflonöl und zwischen 1325 und 33/cm in Nujol mit dem Beckman IR-Spektrophotometer IR 10 bzw. IR 11 aufgenommen. Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit dem Varian A 60 bei 60 MHz in 5proz. Nitrobenzollösung gegen TMS als inneren Standard vermessen.

Trimethylchlorarsonium- (**2**) bzw. *Trimethylchlorstibonium-hexachloroantimonat(V)* (**3**): Zur Lösung von 1.91 g (10.0 mMol) *Trimethylarsindichlorid* bzw. 2.38 g (10.0 mMol) *Trimethylstibindichlorid* in 50 ccm absol. Methylenchlorid wurde bei Raumtemp. unter Rühren langsam eine Lösung von 3.00 g (10.0 mMol) *Antimon(V)-chlorid* in 50 ccm absol. Methylenchlorid

1) A. Schmidt, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

2) J. Goubeau und R. Baumgärtner, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 598 (1960).

3) G. G. Long, G. O. Doak und M. H. O'Brian, 1964 Abst. 16th Amer. Southeastern Regional Meeting Amer. chem. Soc., Charleston, W. Va.

4) A. Schmidt, Chem. Ber. **101**, 3976 (1968).

5) G. G. Long, G. O. Doak und L. D. Freeman, J. Amer. chem. Soc. **86**, 209 (1964).

6) A. F. Wells, Z. Kristallogr. **99**, 367 (1938).

getropft. Nach Ende der Zugabe wurde der gebildete farblose feinkristalline Niederschlag abfiltriert, mehrmals mit Methylenchlorid gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. für beide Verbindungen quantitativ. 2: Schmp. 236° (Zers.). 3: Schmp. 255° (Zers.).

C₃H₉AsCl₃SbCl₆ (489.9) Ber. C 7.35 H 1.85 Cl 50.65 Gef. C 7.22 H 2.04 Cl 50.85
 C₃H₉ClSb₂SbCl₆ (536.8) Ber. C 6.71 H 1.69 Cl 46.23 Gef. C 6.84 H 1.85 Cl 46.15

Zuordnung der IR-Spektren des
 Trimethylchlorphosphonium-, -arsonium- und -stibonium-hexachloroantimonats(V)
 sowie ¹H-NMR-Daten dieser Verbindungen

Zuordnung	(CH ₃) ₃ PCl ₃ ⁺ SbCl ₆ ⁻ (1) ¹⁾	(CH ₃) ₃ AsCl ₃ ⁺ SbCl ₆ ⁻ (2)	(CH ₃) ₃ SbCl ₃ ⁺ SbCl ₆ ⁻ (3)
νCH ₃	2998 m 2985 sm 2905 sm	3025 m 3010 m 2922 m	3025 m 2930 m
δCH ₃	1410 s 1393 sm 1315 Sch 1298 mst	1403 Sch 1398 m 1287 ss 1276 ss	1390 m 1244 sm 1227 s
ρCH ₃	958 sst 860 st	934 sst 865 m	870 st 810 s
νEI-C asymm.	767 m	649 m	569 s
νEI-C symm.	684 st	588 m	524 s
νEI-Cl	522 st	430 st	382 st
δEIC ₃	235 sm	232 s	230 ss
νSbCl ₆ ⁻	330 sst	333 sst	335 sst
δSbCl ₆ ⁻	186 st	183 st	178 st
Chemische Verschiebung (τ)	7.05	6.81	7.11
Kopplungskonstante J _{HCP}	13.2	—	—

[316/68]