

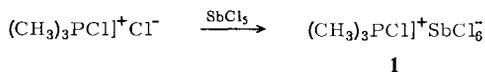
Armin Schmidt

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.



	El
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]