

## CHEMIE POLYFUNKTIONELLER LIGANDEN

### LXXIII \*. SYNTHESE, STRUKTUR UND REAKTIONSVERHALTEN VON CRYPTANDEN (BZW. SPHERANDEN) MIT DEN HETEROELEMENTEN ARSEN, SAUERSTOFF, SCHWEFEL UND STICKSTOFF

JOCHEN ELLERMANN\*, ADOLF VEIT,

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 1, D-8520 Erlangen (B.R.D.)*

EKKEHARD LINDNER\* und SIGURD HOEHNE

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen (B.R.D.)*

(Eingegangen den 10. Februar 1983)

#### Summary

The reaction of  $N(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_3$  (I) with  $\text{KAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{dioxane}$  (1/2) in THF yields, as Sacconi et al. reported earlier, 80% of  $N[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$  (II). II is now obtained in a still higher quantity from the reaction of  $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_3]\text{Cl}$  (III) with  $\text{NaAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  in liquid ammonia. Treatment of II with gaseous HI in dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  results in the formation of  $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3]\text{I}$  (IV), which is isolated by recrystallisation from THF as  $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3]\text{I} \cdot \text{THF}$  (1/1) (IVa). IVa reacts with  $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$  or  $\text{H}_2\text{S}/\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  to give the novel cryptands  $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3]_8\text{-(As}_4\text{O}_4)_6$  (V) or  $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3]_8(\text{As}_4\text{S}_4)_6$  (VI), which also can be denoted as spherands. The reaction of V with dry gaseous HCl in benzene leads to  $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AsCl}_2)_3]\text{Cl}$  (VII). All the new compounds are characterized, as far as possible, by their IR, FIR, Raman,  $^1\text{H}$  NMR and mass spectra. To determine the structure of V a single X-ray crystal study was carried out. Moreover II, which is already well-known but not completely characterized, is included in this discussion only for spectroscopic comparison.

#### Zusammenfassung

Nach Sacconi et al. führt die Umsetzung von  $N(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_3$  (I) mit  $\text{KAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{Dioxan}$  (1/2) in THF in 80%-iger Ausbeute zu  $N[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$

\* LXXII. Mitteilung siehe Ref. 1.

(II). II konnte jetzt in noch höherer Ausbeute durch Umsetzung von  $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_3]\text{Cl}$  (III) mit  $\text{NaAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  in flüssigem Ammoniak dargestellt werden. Die Umsetzung von II mit trockenem HI in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  führt nahezu quantitativ zu  $[\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3]\text{I}$  (IV), das durch Umkristallisation aus THF als  $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3]\text{I} \cdot \text{THF}$  (1/1) (IVa) isoliert wird. IVa reagiert mit  $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$  bzw.  $\text{H}_2\text{S}/\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  zu den neuartigen Cryptanden  $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3]_8(\text{As}_4\text{O}_4)_6$  (V) bzw.  $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3]_8(\text{As}_4\text{S}_4)_6$  (VI), die auch als Spheranden bezeichnet werden können. Die Umsetzung von V mit gasförmigem HCl in Benzol führt zu  $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AsCl}_2)_3]\text{Cl}$  (VII). Alle neuen Verbindungen wurden, soweit möglich, IR-, FIR-, Raman-,  $^1\text{H-NMR}$ - und massen-spektroskopisch charakterisiert, von V wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt. Ausserdem wurde das bereits länger bekannte II, das bisher nicht eingehender spektroskopisch beschrieben wurde, zu Vergleichszwecken ebenfalls in die spektroskopischen Diskussionen mitaufgenommen.

## Einleitung

Durch Umsetzung von Natriumdiphenylarsenid mit Halogenalkanen erhält man diphenyl-alkyl-substituierte Arsine [2]. Wie wir bereits früher zeigen konnten [3] lassen sich die Arsen-Phenyl-Bindungen durch trockenen Iodwasserstoff in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  selektiv spalten. Man gelangt auf diese Weise zu Diiodarsinoalkyl-Verbindungen. Die Umsetzung solcher Organoarsenhalogenide mit  $\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{H}_2\text{S}$  liefert Oxoorgano- bzw. Thioorgano-arsine, die in grosser Zahl als oligomere oder polymere Produkte weder ausreichend charakterisiert, noch in ihrer Struktur gesichert, beschrieben wurden [4]. Mit grosser Wahrscheinlichkeit liegen in diesen Oxo- und Thioorgano-arsinen AsO- und AsS-Ringsysteme von unterschiedlicher Ringgrösse vor. Als zwei der wenigen strukturell gesicherten Verbindungen seien die von uns erstmals gezielt dargestellten, adamantanstrukturierten 7-Methyl-1,3,5-triarsa-2,4,9-trioxa-adamantan,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$  und 7-Methyl-1,3,5-triarsa-2,4,9-trithia-adamantan,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsS})_3$  [5], mit einem  $\text{As}_3\text{O}_3$ - bzw.  $\text{As}_3\text{S}_3$ -Ringsystem genannt. Die vorliegende Arbeit berichtet über zwei makrocyclische Hetero-Cryptanden mit sechs  $\text{As}_4\text{O}_4$ - bzw.  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Achtringen, die über Triethylamin-Einheiten verbunden sind. Diese Cryptanden, die die Struktur eines nahezu starren Kugelgerüsts besitzen, können daher auch als Spheranden bezeichnet werden [6]. Weiterhin wird in dieser Publikation über Vorstufen und Abbauprodukte der Spheranden berichtet.

## Ergebnisse und Diskussion

### Präparative Ergebnisse

Durch Umsetzung von Tris(2-chloroethyl)amin (I) [7] mit Kaliumdiphenylarsenid · Dioxan (1/2) in THF stellten Sacconi et al. [8] erstmals das tertiäre Arsin Tris(2-diphenylarsinoethyl)amin (II) in 80%-iger Ausbeute dar (Gl. 1).

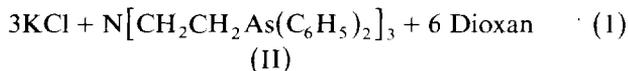
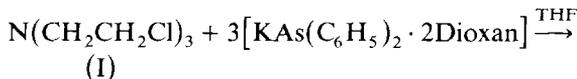






TABELLE I

<sup>1</sup>H-NMR-SIGNALE (δ-Werte in ppm) VON N[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>As(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (II), [HN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>AsF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub> (IV), [HN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>AsF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>·THF (IVa), [N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>(As<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (V), [N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>(As<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (VI) UND [HN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>AsCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]Cl (VII) (int. Standard TMS)

Verbindung	Lösungsmittel	(As-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	(N-CH <sub>2</sub> )	(N-CH)	(As-CH <sub>2</sub> )	(O-CH <sub>2</sub> ,THF)	(CH <sub>2</sub> ,THF)
II	CDCl <sub>3</sub>	7.38 m (30H)	2.60 m (6H)		2.00 m (6H)		
IV <sup>a</sup>	DMF-d <sub>7</sub>		3.43 m (6H)		3.90 m (6H)		
IVa	DMF-d <sub>7</sub>		3.20 m (6H)		3.82 m (6H)	1.80 m (4H)	3.75 t (4H)
V	Pyr.-d <sub>5</sub>			2.35 m (24H)	2.35 m (48H)		
VI <sup>a</sup>	CS <sub>2</sub>			3.20 m (24H)	2.75 m		
				2.75 m	2.75 m		
VII	DMSO-d <sub>6</sub>		3.55 m (6H)	3.10 m	2.75 m (6H)		

<sup>a</sup> Siehe Text.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von V zeigt folgende Signale:  $\delta$  2.35 (m, 72H, N-CH und As-CH<sub>2</sub>) und 3.20 ppm (m, 24H, N-CH). Das Integrationsverhältnis beträgt 3/1. Die Tieffeldverschiebung von 24 Protonen der Methylengruppen an den Stickstoffatomen lässt sich aus der Organoarsen-Käfigstruktur von V durch die Wechselwirkung dieser Protonen mit den Sauerstoffatomen in den As<sub>4</sub>O<sub>4</sub>-Ringen erklären. Aus den (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>As)-Gruppierungen weist nämlich jeweils ein Proton der N-CH<sub>2</sub>-Gruppe in Richtung eines Sauerstoffatoms in den As<sub>4</sub>O<sub>4</sub>-Ringen.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von VI zeigt diesen Effekt nur noch in abgeschwächter Form, da eine Wechselwirkung der Methylene protonen an den Stickstoffatomen mit

TABELLE 2

CHARAKTERISTISCHE FRAGMENTE IM MASSENSPEKTRUM VON N[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>As(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (II) (Einlasstemperatur 120°C, Quelltemperatur 150°C)

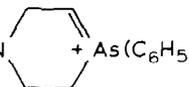
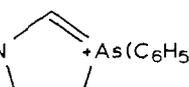
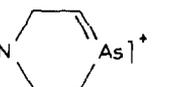
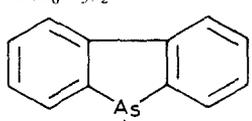
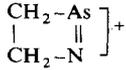
Ion	<i>m/e</i>	rel.Int.
N[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> <sup>+</sup>	785	10.9
N{[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> As] <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>5</sub> } <sup>+</sup>	708	14.0
N{[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> As] <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> } <sup>+</sup>	631	0.5
N{[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> As] <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>5</sub> } <sup>+</sup>	605	2.5
N[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ][(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> <sup>+</sup>	556	23.4
N{[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> As] <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> } <sup>+</sup>	554	0.8
H <sub>2</sub> C=N[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> <sup>+</sup>	542	43.7
N[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> <sup>+</sup>	528	4.7
H <sub>2</sub> C=N[As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ][(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	514	4.7
N[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ][(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> As] <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	479	7.8
[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> As(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> N  + As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	478	7.8
N{[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> As] <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> } <sup>+</sup>	477	0.2
[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> As(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> N  + As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	464	1.5
N[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ][(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> As] <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	402	1.0
[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> As(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> N  + As	401	1.0
As <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	381	1.5
N{[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> As](C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> } <sup>+</sup>	376	3.0
As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	306	4.5
N{[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> As](C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> } <sup>+</sup>	299	1.5
As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	229	100.0
	227	59.0
N{[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> As](C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>+</sup> }	222	13.5
As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>+</sup>	152	14.9

TABELLE 3

CHARAKTERISTISCHE FRAGMENTE IM MASSENSPEKTRUM VON  $[N(CH_2CH_2)_3]_8(As_4S_4)_6$  (VI) (Direkteinlass 200°C, Quelltemperatur 200°C)

Ion <sup>a</sup>	m/e	rel.Int.
As <sub>4</sub> S <sub>4</sub> <sup>+</sup>	428	4.2
As <sub>4</sub> S <sub>3</sub> <sup>+</sup>	396	100.0
N[(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> As <sub>3</sub> S <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	359	6.4
As <sub>3</sub> S <sub>3</sub> <sup>+</sup>	321	5.3
As <sub>4</sub> <sup>+</sup>	300	34.0
As <sub>3</sub> S <sub>2</sub> <sup>+</sup>	289	41.5
H <sub>2</sub> C=CHN[(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> As <sub>2</sub> S] <sup>+</sup>	279	7.4
As <sub>3</sub> S <sup>+</sup>	257	70.2
N[(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> As <sub>2</sub> S] <sup>+</sup>	252	5.3
H <sub>2</sub> C=CHN[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> As <sub>2</sub> S] <sup>+</sup>	251	3.2
As <sub>3</sub> <sup>+</sup>	225	12.8
As <sub>2</sub> S <sub>2</sub> <sup>+</sup>	214	2.1
As <sub>2</sub> S <sup>+</sup>	182	22.3
As <sub>2</sub> <sup>+</sup>	150	15.9
	145	6.4
	144	5.3
S <sub>4</sub> <sup>+</sup>	128	9.6
	117	3.2
AsS <sup>+</sup>	107	45.7
As <sup>+</sup>	75	6.4

<sup>a</sup> Die S-haltigen Ionen beziehen sich auf Peaks mit dem <sup>32</sup>S-Isotop.

den Schwefelatomen in den As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>-Ringen erwartungsgemäss wesentlich geringer sein muss.

Es resultieren zwei überlagerte, breite und nicht mehr trennbare Multipletts bei  $\delta$  2.75 und 3.10 ppm, die keine Bestimmung des Integrationsverhältnisses mehr zulassen. Für  $[HN(CH_2CH_2AsCl_2)_3]Cl$  (VII) werden übereinstimmend mit den Erwartungen zwei Signalgruppen gefunden (Tab. 1).

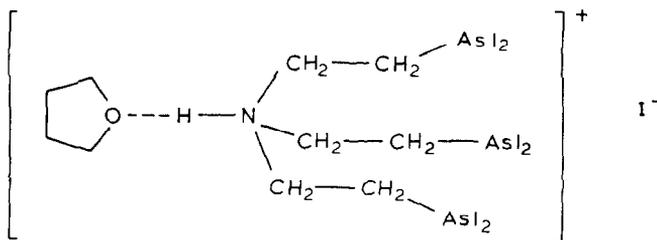
### Massenspektren

Von den Salzen IV, IVa und VII ist kein Massenspektrum zu erhalten. Die beiden Cryptanden V und VI sind im Massenspektrometer nicht unzersetzt verdampfbar. V zeigt ab Einlasstemperaturen über 350°C (70°C über dem Zersetzungspunkt) das Massenspektrum von As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> ohne Fragmente des Organogerüsts, woraus auf eine vollständige Zersetzung geschlossen werden kann. Dagegen zeigt das Massenspektrum von VI bei einer Einlasstemperatur von 200°C (98°C unterhalb des Zersetzungspunktes) als Fragment mit der höchsten Masse das As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>-Ringsystem

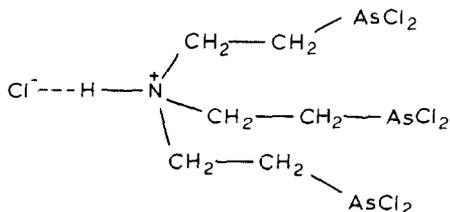
und dessen typische Fragmentierung, sowie Fragmente, die auf das Organogerüst schliessen lassen. Aus Gründen der Vollständigkeit wurde auch das Massenspektrum von II (Tab. 2) aufgenommen.

### Schwingungsspektren

Tab. 4 zeigt die Schwingungsbanden der Verbindungen II, IVa, V, VI und VII. Die Schwingungen der Diphenylarsin-Gruppen von II wurden nach Whiffen [12] zugeordnet. Für die Charakterisierung der aliphatischen Schwingungen diente ein Vergleich mit der Ausgangsverbindung III [13]. Bei IVa fällt auf, dass die IR- und Raman-Spektren allgemein sehr intensitätsschwach sind. Die Ursache ist in der optischen Verdünnung durch die mehrfach enthaltenen  $\text{AsI}_2$ -Gruppen zu sehen. Derartige Effekte wurden bereits früher beobachtet [3,11]. Bezüglich der Zuordnung der Arsen-Halogen-Valenz- und Deformationsschwingungen von IVa und VII kann auf frühere eigene Arbeiten [3,11,14] und die anderer Autoren verwiesen werden [15,16]. Für IVa folgt aus der niedrigen Lage der NH-Valenzschwingungsbande bei  $2700\text{ cm}^{-1}$  und ihrer starken Verbreiterung, dass das Solvat-THF dieser Verbindung an die NH-Gruppe über Wasserstoffbrücken-Bindungen gebunden sein muss. Dementsprechend wird für den Festzustand von IVa die folgende Struktur vorgeschlagen.



Auch die verwandte Chloro-arsen-Verbindungen VII zeigt sehr niedrig liegende NH-Valenzschwingungsbanden zwischen  $2700$  und  $2500\text{ cm}^{-1}$ . Da diese Verbindung kein Solvat-THF enthält ist anzunehmen, dass das in der Formeleinheit enthaltene ionogene Chlorid an die quaternäre NH-Gruppe ebenfalls über Wasserstoffbrücken-Bindungen assoziiert ist. Dementsprechend dürften im Festzustand von VII folgende Strukturelemente vorliegen.



Bei der Zuordnung der AsO- und AsS-Valenz- und Deformationsschwingungen von V und VI wurde auf frühere Arbeiten über Organoarsen-Käfigverbindungen Bezug genommen [5]. Bei V und VI ist eine auffallende Ähnlichkeit der IR- und Raman-Spektren, abgesehen vom Bereich der unterschiedlichen AsO- bzw. AsS-Schwingungsbanden, zu beobachten. Hieraus und aus dem Fragment-Massenspektrum von VI kann auf die Strukturgleichheit von V und VI geschlossen werden.

### Röntgenstrukturanalyse von $[N(CH_2CH_2)_3]_8(As_4O_4)_6$ (V)

Nach den Buerger-Präzessionsaufnahmen kristallisiert  $[N(CH_2CH_2)_3]_8(As_4O_4)_6$  (V) hexagonal in der Raumgruppe  $P\bar{3}$  mit den Gitterkonstanten  $a$  1565.5(5),  $c$  2336.2(8) pm,  $Z = 2$ ,  $d_{\text{ber.}}$  1.987 g cm<sup>-3</sup>,  $d_{\text{gef.}}$  1.995 g cm<sup>-3</sup>.

Ein Molekül von  $[N(CH_2CH_2)_3]_8(As_4O_4)_6$  (V) besteht aus sechs As–O–As–O–As–O–As–O–Achtringen, die miteinander durch an die Arsenatome gebundene Triethylamin-Einheiten verbunden sind. Die acht Stickstoffatome besetzen ungefähr die Ecken eines trigonal verzerrten Würfels, auf dessen Flächen sich annähernd die in der mit dem S<sub>8</sub>-Ring vergleichbaren Kronenform vorliegenden Arsen-Sauerstoff-Ringe befinden. (vgl. Fig. 1a). Figur 1b zeigt einen dieser Ringe von oben und Fig. 1c, zur Verdeutlichung der Ringkonformation, von der Seite gesehen, während in Fig. 1d ein Triethylamin-Fragment mit den dazugehörigen Arsenatomen abgebildet ist. Um dem Leser die formelmässige Erfassung des komplizierten, kugelförmigen Cryptanden zu erleichtern, ist in Fig. 1e eine Teilaufsicht und in Fig. 1f die Gesamtauf sicht von V wiedergegeben. Aus Fig. 1e wird leicht ersichtlich, dass auf den Zentren der hypothetischen Würfelflächen die As<sub>4</sub>O<sub>4</sub>-Achtringe zu liegen kommen, während die weiterhin in diesem Molekül vorhandenen 12 N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>AsOAsCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-Sechzehnringe über den 12 Würfelkanten zu liegen kommen.

Die Atome N(4) und N(7) (Fig. 1a) liegen auf einer kristallographischen dreizähligen Achse, so dass das Molekül die Symmetrie C<sub>3</sub> besitzt. Die As–O-Bindungen sind mit durchschnittlich 179 pm (vgl. Tab. 5) gegenüber der Summe der Kovalenzradien [17] und vergleichbaren Werten [18] deutlich verkürzt und scheinen damit  $\pi$ -Bindungsanteile aufzuweisen, während diejenigen zwischen Arsen und Kohlenstoff, sowie die C–C- und C–N-Bindungen bekannten Werten für Einfachbindungen an die Seite zu stellen sind [19–21].

Ein weiteres Indiz für die As–O-Mehrfachbindungsanteile sind die Aufweitungen der As–O–As- und O–As–O-Winkel, während diejenigen am Arsen mit Beteiligung des Kohlenstoffs erwartungsgemäss zwischen 92 und 97° liegen.

Die Struktur faktoren wurden mit den Atomfaktoren für neutrale Atome [22] und den in Tab. 6 angegebenen Atomparametern berechnet. Eine Liste der beobachteten ( $F_0$ ) und den berechneten ( $F_c$ ) Struktur faktoren kann bei den Autoren angefordert werden.

### Experimenteller Teil

Die Versuche wurden, soweit erforderlich, unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und mit N<sub>2</sub> gesättigt. Triphenylarsin wurde gemäss Ref. [23], Tris(2-chloroethyl)ammoniumchlorid (III) gemäss Ref. [7] dargestellt.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Infrarot Spektralphotometer IMR 16 der Fa. Zeiss, bzw. mit einem Beckman-IR-12-Doppelstrahlspektrometer. Die FIR-Spektren wurden mit einem Beckman-Fourier-Spektralphotometer IR 720 A, die Raman-Spektren mit einem Cary 82 Laser-Raman-Spektrometer (Varian) aufgenommen. Verwendet wurde ein Kryptonlaser (Erregerlinie 647.1 nm) oder ein Argonlaser (Erregerlinie 514.5 nm) der Fa. Spectra Physics. Zur Registrierung der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren diente ein Gerät der Fa. Jeol: Modell JNM-PMX 60. Die Massenspektren wurden mit einem Spektrometer der Fa. Varian MAT, Modell 212

TABELLE 4

IR-, FIR- UND RAMAN-SCHWINGUNGSBANDEN ( $\text{cm}^{-1}$ ) VON  $\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$  (II),  $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AsF}_2)_3] \cdot \text{THF}$  (1/1) (IVa),  $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3]_8(\text{As}_4\text{O}_4)_6$  (V),  $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3]_8(\text{As}_4\text{S}_4)_6$  (VI) UND  $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AsCl}_2)_3]\text{Cl}$  (VII)

Zuordnung	II			IVa			VII			V			VI			
	IR/FIR <sup>a</sup>	Raman <sup>b</sup>		IR/FIR <sup>a</sup>	Raman <sup>b</sup>		IR/FIR <sup>a</sup>	Raman <sup>b</sup>		IR/FIR <sup>a</sup>	Raman <sup>b</sup>		IR/FIR <sup>a</sup>	Raman <sup>b</sup>		
$\nu(\text{CH})[\text{arom.}]$	3065s-m 3050s-m 3020s 3000ss															
		3022sst 2994s														
$\nu(\text{CH}_2)[\text{aliph.}]$	2985ss 2965s, Sch 2950s 2930s	2978ss 2956s-m, br 2946s-m, br 2914m 2870s	2970s	2978ss 2940s 2900s	2971ss 2938ss 2918ss		2964m	2960m-st 2913st	2918m	2918m-st 2890s 2850s	2960s-m 2940s-m 2918s-m 2894Sch 2858s	2972s-m 2960s-m 2945s-m 2918m-st 2894Sch 2858s	2960s-m 2940s-m 2918s-m 2890s 2850s	2960s-m 2940s-m 2918s-m 2890s 2850s	2972s-m 2960s-m 2945s-m 2918m-st 2894Sch 2858s	
	2800s, br	2818s, br 2774s, br		2830ss						2820m, Sch 2792m-st 2710s-m 2640s	2825m, Sch 2798st 2706s-m 2636s	2825Sch 2806m-st 2711s	2792m 2710s-m 2710s-m	2825Sch 2806m-st 2711s		
Kombinationston? $\nu(\text{NH} \dots \text{O})$ $\nu(\text{NH} \dots \text{Cl})$			2700ss, br							2650m, br 2550m-st	2550ss					
$\nu(\text{CC})[\text{arom.}]$ k l m	1582s 1572s, Sch 1483s-m	1578m 1478s														
				1450s												
$\delta(\text{CH}_2)$	1455s-m 1438m 1433m-st 1410s	1464ss 1428s 1388s	1480s, Sch 1460s, Sch- 1440s-m 1405s	1478Sch 1460st 1440Sch	1458ss, br 2550ss		1457m	1456s-m	1457m	1456s-m	1456s-m	1456s-m	1450st	1452s-m		
$\nu(\text{CC})[\text{arom.}]$ $\delta(\text{CH}_2)$				1412s-m			1410s-m	1410s-m	1410s-m	1410s-m	1410s-m	1410s-m	1404m-st	1408s-m		

$\delta(\text{CH}_2)$	1360s 1348s	1375ss 1355ss	1359m, Sch } 1345Sch }	1364s	1361m	1362s
$\nu(\text{CC})[\text{arom.}] \text{ o}$	1334ss 1325s					
$\beta(\text{CH})[\text{arom.}] \text{ e}$	1303s-m	1312ss	1296s	1276s	1272st	1271s
$\gamma(\text{CH}_2)$	1275s 1265s	1270ss 1265s	1260s	1223s	1213m-st	
$\tau(\text{CH}_2)$	1220s	1224s	1210s-m 1178m	1195s-m	1195s-m	1182s-m
$\beta(\text{CH})[\text{arom.}] \text{ a}$	1180s-m	1185s	1168s-m	1160s, br	1150s	1152s
$\text{c}$	1160s-m	1155s-m				
$\nu(\text{CN})$ bzw. $\nu(\text{CC})$	1108s	1148s 1110ss	1152s-m 1102s	1116s 1102s	1128s-m	
As-sens. $\text{q}$	1082s-m					
$\nu(\text{CN})$ bzw. $\nu(\text{CC})$	1078m	1078m		1080s	1075st	1080s
$\beta(\text{CH})[\text{arom.}] \text{ d}$	1068m	1068s-m				
$\nu(\text{CO})[\text{THF}]$		1066s	1060Sch } 1037m-st }	1046s 1029s	1028s-m	1019s
$\nu(\text{CN})$ bzw. $\nu(\text{CC})$		1060ss				
$\nu(\text{CC})$		1035m 1020m		1028s	1028s-m	
$\beta(\text{CH})[\text{arom.}] \text{ b}$	1025m	1022m				
Ring[arom.] $\text{p}$	1000s-m	998sst				
$\nu(\text{CN})$ bzw. $\nu(\text{CC})$	988s-m	995s 980s	1000m	976ss 958ss	968s-m 950s-m	970ss 950s
$\rho(\text{CH}_2)$	952s-m } 945s, Sch }	914ss 904ss	925s 902s-m	914s 886ss	910s-m	914ss
$\gamma(\text{CH})[\text{arom}] \text{ i}$	910s	908ss	870s	870ss	856m-st	859s
$\rho(\text{CH}_2)$						
$\gamma(\text{CH})[\text{arom.}] \text{ g}$	850m	847s		800m	790m	754s
$\rho(\text{CH}_2)$				800ss 760s		
$\nu(\text{As}_4\text{O}_4)$						
$\gamma(\text{CH})[\text{arom.}] \text{ f}$	742st 733sst	738ss		740sst		

TABELLE 4 (Fortsetzung)

Zuordnung	II			IVa			VII			V			VI		
	IR/FIR <sup>a</sup>	Raman <sup>b</sup>	IR/FIR <sup>a</sup>	IR/FIR <sup>a</sup>	Raman <sup>b</sup>	IR/FIR <sup>a</sup>	IR/FIR <sup>a</sup>	Raman <sup>b</sup>	IR/FIR <sup>a</sup>	IR/FIR <sup>a</sup>	Raman <sup>b</sup>	IR/FIR <sup>a</sup>	Raman <sup>b</sup>	IR/FIR <sup>a</sup>	Raman <sup>b</sup>
$\rho(\text{CH}_2)$	unter sst Bd. b. 742		720s-m	734s 710s	741s, br	725m	741s, br	unter sst Bd. b. 740	730ss 703s						
$\phi(\text{CC}[\text{arom.}]) \nu$	696sst	696ss	695s	662s	686ss	690s-m	686ss	693m	702s-m			693m	696ss		
$\nu(\text{AsC})$	670s 655ss	666m	650s	644s 606s-m	630s, br	660s 630s	630s, br	632s	625s-m 573m			584s-m 568s-m	663s 583s		
$\nu(\text{As}_4\text{O}_6)$		616m						596m-st 559st					564m		
$\delta(\text{NCC})$		unter Bd. bei 480 $\text{cm}^{-1}$		528ss 492ss		510s-m		545m-st 500s 480s	540s-m 498s 472s			485s 470ss	488ss 473ss		
As-sens. $\gamma$	480m-st 460m-st	486ss 464ss	418s 397s 384s-m												
$\delta(\text{NCC})$	406s 394s 380s		418s 397s 384s-m	438s 412s	425s	429s-m 418s									
$\nu(\text{AsCl})$															
$\nu(\text{As}_4\text{S}_4)$															
$\delta(\text{CCAs})$	314Sch		300s		384m 358m 336m	392m 380s-m 362st		345s-m 320s, Sch	345ss 320ss			375sst 360st 340Sch	390sst 355s-m 333s 308s		
As-sens. $\tau$	305st	302s													
$\delta(\text{CCAs})$	280Sch	288s-m													
	268m	270s	270ss												
$\nu(\text{AsI})$			255s, Sch 218sst	250Sch 208sst				287s-m 275Sch 260s	280s, br 255ss			260s	244ss		

As-sens.	u	220m-st <sup>c</sup>	250s-m 238s-m 214s				
$\delta(\text{As}_4\text{O}_4)$					230Sch 220m-st <sup>c</sup>		210s
$\delta(\text{CAsS})$ $\delta(\text{CAsCl})$ und $\delta(\text{AsCl}_2)$				181Sch 166st 148Sch		162s-m	
As-sens.	x		187m				
$\delta(\text{As}_4\text{O}_4)$						192s-m 172m 156s 124s	
$\delta(\text{As}_4\text{S}_4)$							156m 122m 102ss
Gerüst- schwingungen			95st 78st	113s-m 80st		110s-m 85s-m	114s-m 92st 76m
							85s, Sch 70m 50m

<sup>a</sup> Bis 650  $\text{cm}^{-1}$  in KBr verpresst, von 700–400  $\text{cm}^{-1}$  in Nujol, ab 400–100  $\text{cm}^{-1}$  in Polyethylen. <sup>b</sup> Reine Festsubstanz. <sup>c</sup> Nur bis 200  $\text{cm}^{-1}$  vermessbar. Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter, br = breit.

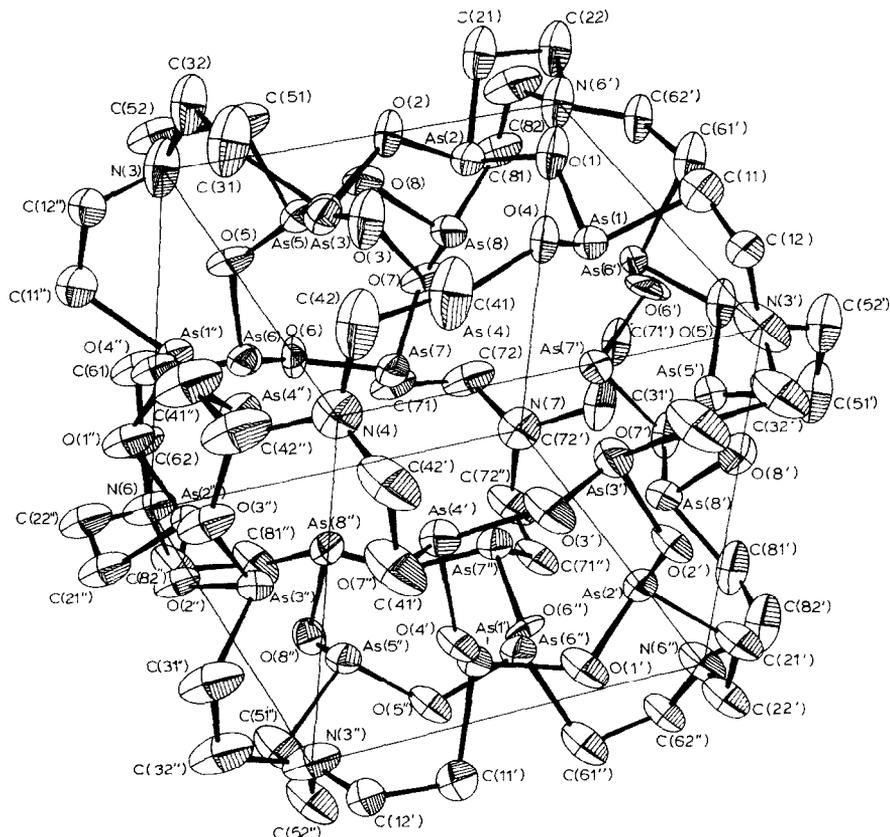


Fig. 1a. Allgemeine Struktur des Moleküls V, in der die Atome durch ihre Schwingungsellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit) dargestellt sind.

(IXE-5 Quelle) (70 eV) aufgenommen. Zur Bestimmung der Röntgenstruktur diente ein automatisches Einkristalldiffraktometer CAD-4 der Fa. Enraf-Nonius. Die Molmassen wurden mit einem Dampfdruckosmometer der Fa. Knauer, die Leitfähigkeit mit einem Gerät der Fa. WTM, Typ LF 39, bestimmt.

#### *Tris(2-diphenylarsinoethyl)amin (II)*

18.4 g (0.8 mol) Natrium werden in einem 2 l-Kolben in 1.5 l flüssigem Ammoniak unter starkem Rühren gelöst; die blaue Lösung wird mit 122.5 g (0.4 mol) Triphenylarsin zu Natriumdiphenylarsenid und Phenylnatrium umgesetzt. Das aus letzterem durch Ammonolyse entstehende Natriumamid wird anschliessend mit 21.4 g (0.4 mol)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zersetzt.

Zu der roten Lösung von Natriumdiphenylarsenid in flüssigem Ammoniak tropft man dann innerhalb von 1 h 24.1 g (0.1 mol) Tris(2-chlorethyl)ammonium-chlorid (III), aufgeschlämmt in 150 ml THF. Nach dem Abdampfen des Ammoniaks gibt man noch 200 ml Ether zu und erhitzt 3 h unter Rückfluss. Danach fügt man 300 ml Wasser zu, trennt die organische Phase ab, wäscht sie dreimal mit je 50 ml Ether nach, trocknet die vereinigten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$ , filtriert und zieht

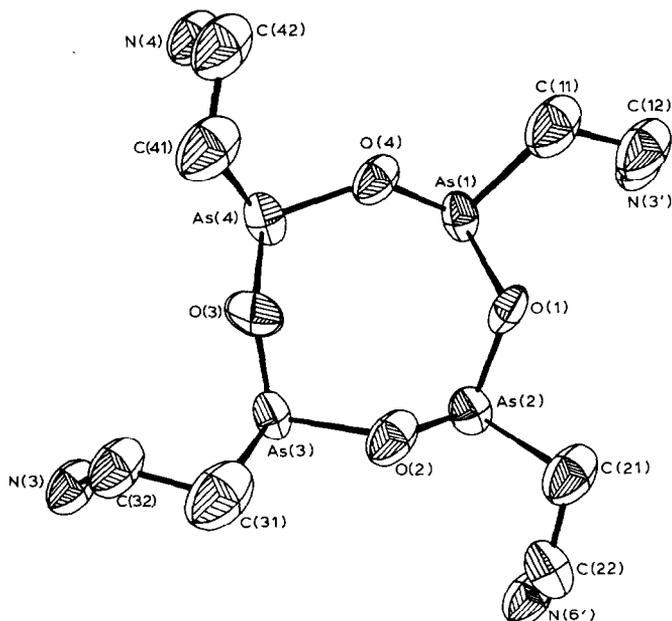


Fig. 1b. Aufsicht auf einen  $\text{As}_4\text{O}_4$ -Achtring.

das THF/Ether-Gemisch im Vakuum ab. Das zurückbleibende gelbliche Öl wird in 250 ml  $\text{CHCl}_3$  gelöst und II durch Zugabe von 150 ml Ethanol ausgefällt. Durch Umkristallisation aus  $\text{CHCl}_3/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  erhält man II in Form feiner farbloser, nadelförmiger Kristalle, die abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. Das als Nebenprodukt entstandene  $\text{HAS}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  kann aus dem Filtrat durch Destillation gewonnen werden. II ist eine luftstabile Substanz, die gut löslich in THF, DMF,  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , mässig löslich in Ether und Petrolether und praktisch unlöslich in Wasser, Methanol und Ethanol ist. Ausbeute: 72.6 g (92.3%). Schmp.  $95-96^\circ\text{C}$ , nach Lit. [8]  $95-96^\circ\text{C}$ .  $\text{N}[(\text{CH}_2)_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$  (Gef.: C, 63.88; H, 5.78; N, 1.68.  $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{As}_3\text{N}$  ber.: C, 64.22; H, 5.39; N, 1.78%; Molmasse: 785.5).

#### *Tris(2-diiodarsinoethyl)ammonium-iodid · THF (1/1) (IVa)*

Man löst 6.5 g (8.3 mmol) Tris(2-diphenylarsinoethyl)amin (II) in 250 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und leitet dann 3 h, bis zur beginnenden Trübung der Lösung, trockenen Iodwas-

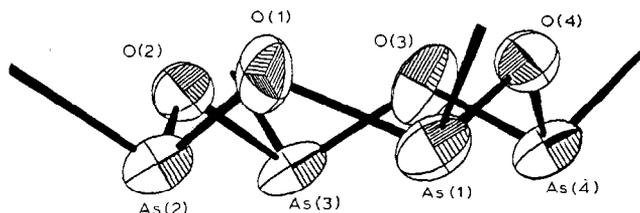


Fig. 1c. Seitenansicht eines  $\text{As}_4\text{O}_4$ -Achtringes.

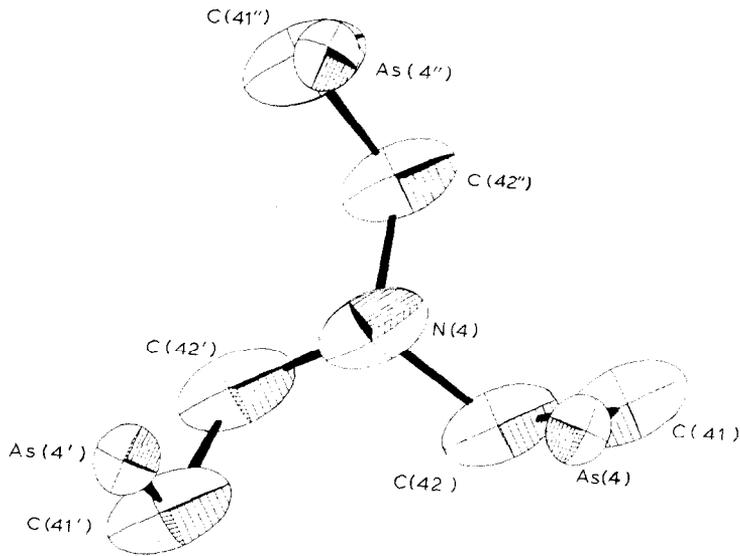


Fig. 1d. Ansicht eines  $N(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{As})_3$ -Fragmentes.

serstoff ein. Man lässt die HI-gesättigte Lösung 24 h bei Raumtemperatur stehen. Das Tris(2-diiodarsinoethyl)ammonium-iodid (IV) fällt aus der Lösung in Form gelb-oranger, mikrokristalliner Plättchen aus, die abgesaugt, dreimal mit je 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. IV ist durch mehrtägiges Trocknen im Hochvakuum nicht von geringen Mengen  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_6$  zu befreien. Durch Extrahieren von IV mit 100 ml THF im Soxhlet-Extraktor erhält man das definierte Addukt  $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3] \cdot \text{THF}$  (1/1) (IVa), das aus der

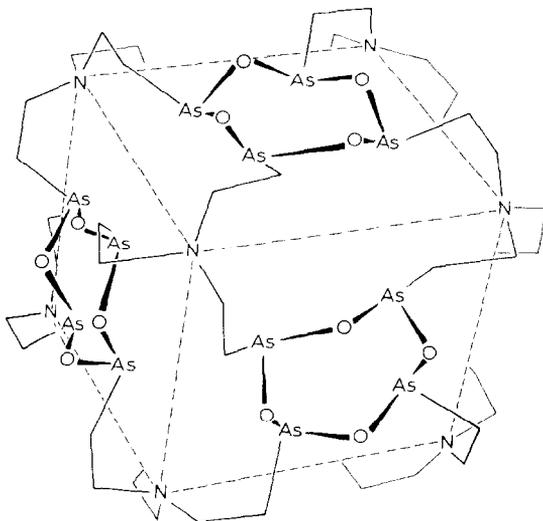


Fig. 1e. Teilaufsicht auf V unter besonderer Berücksichtigung der formelmässigen Schreibweise.

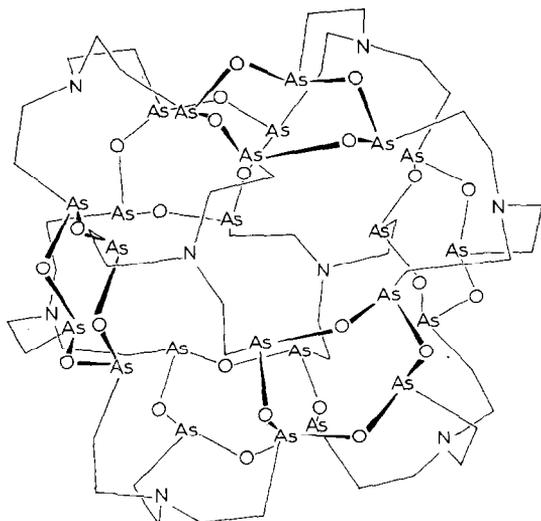


Fig. 1f. Gesamtansicht von V unter besonderer Berücksichtigung einer vereinfachten Formelschreibweise.

heissen THF-Lösung in Form gelber, mikrokristalliner Plättchen kristallisiert. Nach dem Abkühlen filtriert man, wäscht mit 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nach und trocknet im Hochvakuum. IVa ist in DMSO und DMF gut, in THF mässig und in allen anderen gängigen org. Lösungsmitteln unlöslich. In DMSO und DMF tritt nach einiger Zeit Zersetzung ein. Ausbeute 8.7 g (81.9%). Schmp.: 114–118°C.  $[\text{HN}((\text{CH}_2)_2\text{AsI}_2)_3]\text{I} \cdot \text{THF}$  (1/1) (Gef.: C, 9.30; H, 1.25; N, 0.88.  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{As}_3\text{I}_7\text{NO}$  ber.: C, 9.35; H, 1.65; N, 1.09%; Molmasse: 1284.38). Leitfähigkeit (in DMSO) (23°C):  $\Lambda$  1.86  $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$ .

#### $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3]_8(\text{As}_4\text{O}_4)_6$ (V)

1.53 g (1.19 mmol) Tris(2-diiodarsinoethyl)ammonium-iodid · THF (1/1) (IVa) werden in einem Schlenkrohr in 50 ml THF suspendiert und unter Rühren mit 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und 2 ml konz.  $\text{NH}_3$  versetzt. Nach Zugabe von Ammoniak tritt eine sofortige Entfärbung des Reaktionsgemisches ein, es entsteht eine klare Lösung, aus der nach Abdampfen von THF bei Raumtemperatur V in grobkristallinen Plättchen auskristallisiert, die durch einen amorphen Niederschlag verunreinigt sind. Das Rohprodukt wird abfiltriert, mit dreimal 5 ml Wasser gewaschen, getrocknet, anschliessend in 50 ml Benzol heiss gelöst und von unlöslichen Anteilen abfiltriert. Durch Zugabe von 5 ml  $\text{CHCl}_3$  kristallisiert V analysenrein in plättchenförmigen Kristallen, die abfiltriert, mit  $\text{CHCl}_3$  gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. V ist in aromatischen organischen Lösungsmitteln, wie Benzol und Pyridin gut, und in anderen gängigen Lösungsmitteln unlöslich. Ausbeute 280 mg (63.5%). Schmp. (Zers.): 280°C.  $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3]_8(\text{As}_4\text{O}_4)_6$  (Gef.: C, 19.92; H, 3.28; N, 3.65. Molmasse: 2863 (osmometr. in Benzol),  $\text{C}_{48}\text{H}_{96}\text{As}_{24}\text{N}_8\text{O}_{24}$  ber.: C, 19.43; H, 3.26; N, 3.78%; Molmasse: 2967.46).

Zur Bestimmung der Struktur von V wurde ein Einkristall mit den ungefähren Abmessungen  $0.2 \times 0.2 \times 0.1$  mm ausgesucht und in ein Markröhrchen abgefüllt. Auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer CAD-4 wurden mittels  $\omega/2\theta$ -

TABELLE 5

EINIGE ATOMABSTÄNDE  $d$  (pm) UND WINKEL  $\omega$  (Grad) (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle sind in Klammern angegeben)

Bindungen	$d$	Bindungen	$d$	Bindungen	$d$
As(1)–O(1)	181(2)	As(8)–O(8)	180(2)	C(51)–C(52)	148(5)
O(1)–As(2)	173(2)	O(8)–As(5)	175(2)	C(61)–C(62)	157(5)
As(2)–O(2)	175(3)	As(1)–C(11)	205(4)	C(71)–C(72)	158(5)
O(2)–As(3)	183(2)	As(2)–C(21)	192(3)	C(81)–C(82)	157(5)
As(3)–O(3)	176(3)	As(3)–C(31)	205(4)	C(12)–N(3')	150(6)
O(3)–As(4)	181(3)	As(4)–C(41)	177(4)	C(22)–N(6')	141(6)
As(4)–O(4)	181(2)	As(5)–C(51)	196(5)	C(32)–N(3)	153(4)
O(4)–As(1)	183(2)	As(6)–C(61)	197(4)	C(42)–N(4)	159(5)
As(5)–O(5)	170(2)	As(7)–C(71)	183(4)	C(52)–N(3)	141(6)
O(5)–As(6)	183(3)	As(8)–C(81)	203(4)	C(62)–N(6)	157(6)
As(6)–O(6)	176(2)	C(11)–C(12)	152(6)	C(72)–N(7)	149(6)
O(6)–As(7)	186(3)	C(21)–C(22)	148(6)	C(82)–N(6')	148(6)
As(7)–O(7)	182(2)	C(31)–C(32)	156(5)		
O(7)–As(8)	173(3)	C(41)–C(42)	158(8)		
Winkel	$\omega$	Winkel	$\omega$	Winkel	$\omega$
O(4)–As(1)–O(1)	102(1)	O(6)–As(7)–C(71)	96(2)	As(7)–C(71)–C(72)	111(2)
O(4)–As(1)–C(11)	92(1)	O(7)–As(7)–C(71)	95(1)	As(8)–C(81)–C(82)	106(3)
O(1)–As(1)–C(11)	96(1)	O(7)–As(8)–O(8)	102(1)	C(11)–C(12)–N(3')	115(3)
O(1)–As(2)–O(2)	102(1)	O(7)–As(8)–C(81)	97(1)	C(21)–C(22)–N(6')	110(3)
O(1)–As(2)–C(21)	95(1)	O(8)–As(8)–C(81)	93(1)	C(31)–C(32)–N(3)	112(3)
O(2)–As(2)–C(21)	95(2)	As(1)–O(1)–As(2)	119(1)	C(41)–C(42)–N(4)	108(3)
O(2)–As(3)–O(3)	101(1)	As(2)–O(2)–As(3)	118(1)	C(51)–C(52)–N(3)	111(4)
O(2)–As(3)–C(31)	93(1)	As(3)–O(3)–As(4)	118(1)	C(61)–C(62)–N(6)	115(4)
O(3)–As(3)–C(31)	96(2)	As(4)–O(4)–As(1)	115(1)	C(71)–C(72)–N(7)	110(3)
O(3)–As(4)–O(4)	101(1)	As(5)–O(5)–As(6)	120(2)	C(81)–C(82)–N(6')	108(3)
O(3)–As(4)–C(41)	92(2)	As(6)–O(6)–As(7)	117(2)	C(12'')–N(3)–C(32)	105(3)
O(4)–As(4)–C(41)	94(1)	As(7)–O(7)–As(8)	119(1)	C(12'')–N(3)–C(52)	118(3)
O(8)–As(5)–O(5)	104(1)	As(8)–O(8)–As(5)	119(1)	C(32)–N(3)–C(52)	113(3)
O(8)–As(5)–C(51)	94(1)	As(1)–C(11)–C(12)	108(2)	C(42)–N(4)–C(42')	110(2)
O(5)–As(5)–C(51)	94(1)	As(2)–C(21)–C(22)	112(2)	C(22'')–N(6)–C(62)	113(2)
O(5)–As(6)–O(6)	101(1)	As(3)–C(31)–C(32)	105(2)	C(22'')–N(6)–C(82'')	117(3)
O(5)–As(6)–C(61)	97(2)	As(4)–C(41)–C(42)	113(4)	C(62)–N(6)–O(82'')	106(2)
O(6)–As(6)–C(61)	89(1)	As(5)–C(51)–C(52)	111(3)	C(72)–N(7)–C(72')	111(2)
O(6)–As(7)–O(7)	99(1)	As(6)–C(61)–C(62)	107(2)		

Registrierung die Intensitäten von 1832 symmetrieeunabhängigen Reflexen gemessen. ( $\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$  78.1 cm<sup>-1</sup>,  $I \geq 3\sigma(I)$ ,  $6 \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ). Die Lösung der Struktur gelang mit den direkten Methoden [24], wobei alle Arsenatome gefunden wurden. Durch Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und anschließende Differenz-Fourier-Synthesen konnten alle übrigen Atome ausser Wasserstoff lokalisiert werden. Mit Einheitsgewichten und anisotropen Temperaturfaktoren (C(81) und C(82) isotrop) konvergierte der  $R$ -Wert in einer abschliessenden Verfeinerung zu 0.087.

(Fortsetzung s.S. 173)

TABELLE 6

ORTSKOORDINATEN (in Einheiten der Elementarzelle) UND ANISOTROPE TEMPERATURPARAMETER (in  $\text{pm}^2$ ). Die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle sind in Klammern angegeben. Der Temperaturfaktor ist gegeben durch den Ausdruck:  $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}kba^*c^*)]$ .

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
As(1)	0.8616(3)	0.5866(3)	0.3983(2)	363(24)	363(24)	667(28)	-6(21)	-49(21)	185(20)
As(2)	0.9896(3)	0.5727(3)	0.3045(2)	310(23)	397(25)	592(27)	-30(21)	-44(20)	142(20)
As(3)	0.9523(3)	0.3756(3)	0.3543(2)	253(22)	320(23)	740(31)	-29(21)	-64(21)	126(19)
As(4)	0.8260(3)	0.3910(3)	0.4494(2)	310(23)	384(25)	684(29)	-7(21)	-59(20)	167(20)
As(5)	0.8310(3)	0.1634(3)	0.2504(2)	335(23)	337(24)	723(28)	-22(23)	-7(22)	175(20)
As(6)	0.6766(3)	0.1087(3)	0.1565(2)	369(24)	323(24)	707(30)	-44(21)	51(21)	140(20)
As(7)	0.7962(3)	0.3158(3)	0.1039(2)	383(25)	426(26)	690(29)	31(22)	45(21)	201(21)
As(8)	0.9497(3)	0.3709(3)	0.1991(2)	285(22)	307(23)	772(30)	12(21)	40(21)	126(19)
O(1)	0.9796(16)	0.6351(16)	0.3628(9)	473(157)	432(154)	488(155)	233(126)	132(124)	180(132)
O(2)	1.0386(15)	0.5044(15)	0.3355(12)	274(138)	201(138)	1305(233)	338(147)	83(143)	141(118)
O(3)	0.9352(17)	0.3879(18)	0.4279(11)	399(158)	697(184)	940(206)	89(157)	155(144)	448(148)
O(4)	0.8765(16)	0.5221(15)	0.4591(10)	390(146)	221(133)	779(177)	-294(125)	-308(131)	171(120)
O(5)	0.7695(18)	0.0911(16)	0.1935(9)	730(177)	305(141)	612(163)	199(128)	-112(143)	346(140)
O(6)	0.7440(18)	0.1804(18)	0.0975(11)	458(167)	608(182)	976(215)	-358(163)	-151(155)	237(145)
O(7)	0.9206(16)	0.3511(16)	0.1272(11)	305(149)	342(152)	1092(222)	-120(148)	-269(145)	77(122)
O(8)	0.9410(14)	0.2561(15)	0.2205(11)	73(122)	177(129)	1092(204)	108(133)	-83(125)	-91(104)
N(3)	0.9329(22)	0.1607(19)	0.3643(14)	484(208)	115(169)	989(253)	17(184)	-446(201)	111(168)

TABELLE 6 (Fortsetzung)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
N(4)	0.6667	0.3333	0.5427(21)	679(255)	679(255)	402(344)	0	0	339(128)
N(6)	0.4961(22)	-0.1049(19)	0.1913(13)	553(211)	290(176)	773(228)	-217(162)	-337(191)	310(171)
N(7)	0.6667	0.3333	0.0093(21)	633(248)	633(248)	460(343)	0	0	317(124)
C(11)	0.8996(30)	0.7094(30)	0.4473(15)	894(321)	695(307)	412(346)	-453(234)	-198(230)	497(272)
C(12)	0.9197(31)	0.7938(26)	0.4069(18)	772(328)	234(230)	919(331)	-22(236)	-104(274)	258(234)
C(21)	1.1147(27)	0.6789(28)	0.2796(16)	506(261)	646(283)	683(279)	147(225)	420(226)	356(241)
C(22)	1.1647(26)	0.6451(25)	0.2397(16)	416(242)	408(240)	651(276)	-226(208)	-353(215)	160(202)
C(31)	1.0637(23)	0.3443(23)	0.3652(22)	124(207)	80(215)	2166(518)	-133(264)	-397(267)	71(176)
C(32)	1.0148(25)	0.2449(25)	0.3993(17)	364(234)	329(247)	1059(320)	139(227)	-128(229)	311(210)
C(41)	0.8428(33)	0.3704(28)	0.5220(18)	1005(354)	446(266)	882(340)	121(239)	-297(282)	550(276)
C(42)	0.7775(35)	0.3928(26)	0.5645(21)	938(338)	45(228)	1350(423)	-139(250)	-534(322)	-13(232)
C(51)	0.8876(27)	0.0822(24)	0.2739(15)	555(257)	274(227)	488(243)	101(191)	-181(220)	56(193)
C(52)	0.9681(32)	0.1358(33)	0.3154(15)	949(342)	1190(369)	482(261)	-400(260)	-78(249)	957(322)
C(61)	0.6238(28)	-0.0101(28)	0.1083(14)	641(276)	699(292)	360(230)	186(215)	38(207)	349(240)
C(62)	0.5758(29)	-0.1022(26)	0.1493(16)	594(288)	418(259)	557(274)	74(217)	-185(232)	78(226)
C(71)	0.8291(24)	0.3428(30)	0.0281(15)	182(223)	925(332)	665(285)	336(239)	102(204)	269(217)
C(72)	0.7341(30)	0.2981(29)	-0.0108(19)	621(305)	642(285)	1134(362)	-51(269)	429(291)	507(247)
C(81)	1.0984(27)	0.4399(26)	0.1899(15)	530(107)					
C(82)	1.1278(24)	0.5369(25)	0.1553(14)	396(93)					

$[N(CH_2CH_2)_3]_8(As_4S_4)_6$  (VI)

2.1 g (1.63 mmol) Tris(2-diiodarsinoethyl)ammonium-iodid · THF (1/1) (IVa) werden in einem Schlenkrohr in 50 ml THF suspendiert und 2 ml Triethylamin zugegeben. Danach leitet man 10 min  $H_2S$  durch das Reaktionsgemisch. Die Suspension entfärbt sich bei Beginn des Einleitens sofort, und es entsteht kurzzeitig eine klare Lösung, aus der bald darauf VI und Triethylammoniumiodid ausfallen. Nach beendeter  $H_2S$ -Einleitung rührt man noch 1 h, gibt dann 10 ml Wasser zu, wobei sich das entstandene Triethylammonium-iodid vollständig löst, filtriert das amorph angefallene VI ab, wäscht mit Wasser und Methanol nach und trocknet im Hochvakuum. Das Rohprodukt wird in 100 ml siedendem  $CS_2$  gelöst, von unlöslichen Anteilen abfiltriert und VI durch Zugabe von 15 ml  $CHCl_3$  zur kalten Lösung bei  $-24^\circ C$  auskristallisiert. VI fällt in Form gelblicher, nadelförmiger Kristalle an, die abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. VI ist in allen gängigen Lösungsmitteln ausser in  $CS_2$ , in dem eine mässige Löslichkeit festzustellen ist, unlöslich. Ausbeute 360 mg (52.7%). Schmp. (Zers.):  $298^\circ C$ .  $[N(CH_2CH_2)_3]_8(As_4S_4)_6$  (Gef.: C, 17.38; H, 2.83; N, 3.24.  $C_{48}H_{96}As_{24}N_8S_{24}$  ber.: C, 17.20; H, 2.89; N, 3.34%; Molmasse: 3352.93).

*Tris(2-dichlorarsinoethyl)ammonium-chlorid* (VII)

150 mg (0.05 mmol)  $[N(CH_2CH_2)_3]_8(As_4O_4)_6$  (V) werden in einem Schlenkrohr in 20 ml Benzol gelöst, dann wird 1 h trockenes  $HCl$ -Gas durch die Lösung geleitet. Das bei der Reaktion entstehende Wasser wird während des Einleitens durch das Benzol azeotrop entfernt. Aus der Lösung fällt nach einiger Zeit VII in Form farbloser, mikrokristalliner Plättchen aus. Das Produkt wird abfiltriert, zweimal mit je 10 ml  $CH_2Cl_2$  nachgewaschen und im Hochvakuum getrocknet. VII ist gut löslich in DMSO, DMF und THF. In allen anderen gängigen Lösungsmitteln ist VII unlöslich. Ausbeute 210 mg (87.5%). Schmp.  $99-102^\circ C$ .  $[HN\{(CH_2)_2AsCl_2\}_3]Cl$  (Gef.: C, 12.70; H, 2.33; N, 2.51.  $C_6H_{13}As_3Cl_7$  ber.: C, 12.60; H, 2.29; N, 2.45%; Molmasse: 572.09).

## Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG, Frankfurt/Main, danken wir für die Unterstützung der vorliegenden Untersuchungen.

## Literatur

- 1 J. Ellermann und A. Veit, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 377; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 375.
- 2 W. Hewertson und H.R. Watson, *J. Chem. Soc. (London)*, (1962) 1490.
- 3 J. Ellermann, H. Schössner, A. Haag und H. Schödel, *J. Organomet. Chem.*, 65 (1974) 33.
- 4 S. Samaan in *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. VIII/8 (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., S. 144, Thieme, Stuttgart, 1978.
- 5 J. Ellermann, M. Lietz, P. Merbach, G. Thiele und G. Zoubek, *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 975.
- 6 *Topics in Current Chemistry* Vol. 98, Host Guest Complex Chemistry I, Editor F. Vögtle, -E. Weber und F. Vögtle, S. 16; D. J. Cram und K.N. Trueblood, S. 43; Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1981.
- 7 J.P. Mason und D.J. Gasch, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 2816.
- 8 L. Sacconi und R. Morassi, *Inorg. Synth.*, Vol. XVI (1976) 174.
- 9 H. Schössner, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, (1976) 64.

- 10 J. Ellermann, A. Veit, E. Lindner und S. Hoehne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982)382.
- 11 J. Ellermann, H. Schössner und H.A. Lindner, *Z. Naturforsch. B.* 33 (1978) 603.
- 12 D.H. Whiffen, *J. Chem. Soc. (London)*, (1956) 1350.
- 13 J. Ellermann und A. Veit, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 14 J. Ellermann und M. Lietz, *Z. Naturforsch. B.* 37 (1982) 73.
- 15 D.M. Revitt und D.B. Sowerby, *Spektrochim. Acta*, 26A (1970) 1581.
- 16 D.M. Revitt und D.B. Sowerby, *J. Chem. Soc. (London) (A)*, (1970) 1218.
- 17 L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1968.
- 18 J. v. Seyerl, B. Sigwarth und G. Huttner, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1407.
- 19 G. Thiele, G. Zoubek, H.A. Lindner und J. Ellermann, *Angew. Chem.* 90 (1978) 133; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 135.
- 20 M. Jakob und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 153 (1978) 31.
- 21 R. Battaglia, H. Kirsch, C. Krüger und L.-K. Liu, *Z. Naturforsch. B.* 35 (1980) 719.
- 22 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Crystallogr.*, A, 24 (1968) 321.
- 23 P. Pfeiffer, I. Heller und H. Pietsch, *Chem. Ber.*, 37 (1904) 4621.
- 24 Programmsystem SHEL-76 von G. Sheldrick, Universität Cambridge 1976; Datenverarbeitungsanlage TR 440 des Rechenzentrums der Universität Tübingen.