



ELSEVIER

Journal of Organometallic Chemistry 487 (1995) 187–195

Journal
of Organo
metallic
Chemistry

Synthese sowie Vergleich der spektroskopischen Parameter und Molekülstrukturen von Bis(tetrahydrofuran-O)magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] und -arsanid]

Matthias Westerhausen*, Arno Pfitzner

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart, Deutschland

Eingegangen den 9. Juni 1994

Abstract

The reaction of Magnesium *n*/*sec*-dibutanide with bis(trimethylsilyl)phosphane, respectively -arsane in THF yields derivatives of the type $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{E}]_2\text{Mg} \cdot 2\text{THF}$ (E = P, As). Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanide] $\cdot 2\text{THF}$ crystallizes in the monoclinic space group $C2/c$ with $a = 1861.7(3)$ pm, $b = 976.0(3)$ pm, $c = 1921.2(3)$ pm, $\beta = 109.67(1)^\circ$ and $Z = 4$. The homologous arsanide crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with $a = 980.7(2)$ pm, $b = 1266.1(2)$ pm, $c = 1437.6(2)$ pm, $\alpha = 78.29(1)^\circ$, $\beta = 88.02(2)^\circ$, $\gamma = 70.28(1)^\circ$ and $Z = 2$. In both compounds the magnesium atoms are coordinated distorted tetrahedrally, the pnictogen atoms display pyramidal surroundings.

Zusammenfassung

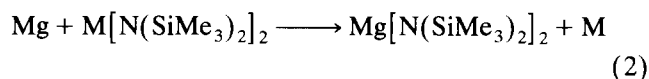
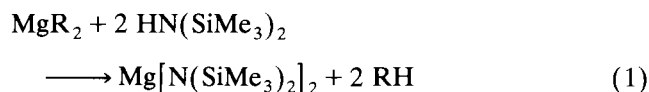
Magnesium-*n*/*sec*-dibutanid reagiert mit Bis(trimethylsilyl)phosphan bzw. -arsan in THF zu Verbindungen des Typs $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{E}]_2\text{Mg} \cdot 2\text{THF}$ mit E = P, As. Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] $\cdot 2\text{THF}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit $a = 1861.7(3)$ pm, $b = 976.0(3)$ pm, $c = 1921.2(3)$ pm, $\beta = 109.67(1)^\circ$ und $Z = 4$. Das homologe Arsanid kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 980.72(2)$ pm, $b = 1266.1(2)$ pm, $c = 1437.6(2)$ pm, $\alpha = 78.29(1)^\circ$, $\beta = 88.02(2)^\circ$, $\gamma = 70.28(1)^\circ$ und $Z = 2$. Die Magnesiumatome sind verzerrt tetraedrisch, die Pnikogenatome pyramidal koordiniert.

Keywords: Magnesium; Phosphanide; Bis(trimethylsilyl)phosphanide; Arsanide; Bis(trimethylsilyl)arsanide; NMR spectroscopy; Crystal structure

1. Einleitung

Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] wurde bereits 1963 von Wannagat et al. [1] durch Metallierung von 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan (Bis(trimethylsilyl)amin) mit Magnesium-diorganiden dargestellt (Gl. (1)). Die Transmetallierung von Quecksilber-bis[bis(trimethylsilyl)amid] [2] oder Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylen [3] mit Magnesium führt entsprechend Gl. (2) ebenfalls zur Bildung des gewünschten Diamids. Bradley et al. [2] klärten die Molekülstruktur des monomer vorliegenden Bis(tetrahydrofuran)-Komple-

xes auf, wir diejenige des dimeren, solvensfreien Derivats [4].

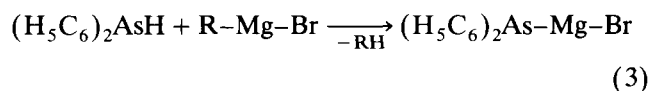


M = Hg, Sn

Im Gegensatz zum frühen Interesse an den Magnesium-diamiden fanden die homologen Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanide] erst vor kurzem Beachtung [5,6], während die Arsen-Derivate bisher unbekannt sind. Allerdings synthetisierten Job et al. [7]

* Corresponding author.

bereits 1924 Magnesium–diphenylarsanid–bromid entsprechend Gl. (3) aus Ethylmagnesiumbromid und Diphenylarsan, während Blicke und Oneto [8] elf Jahre später für die Metallierung von $\text{HAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ Phenylmagnesiumbromid einsetzen.

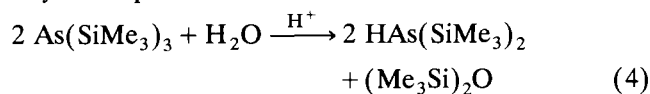


R = Et, C_6H_5

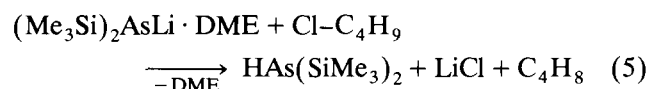
2. Ergebnisse

2.1. Synthese

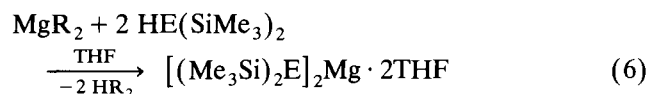
Während das für die Synthese von Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] · 2THF **1** benötigte Bis(trimethylsilyl)phosphan [9,10] durch Protolyse leicht darstellbar ist, erweist sich Tris(trimethylsilyl)arsan als wesentlich weniger protolyseempfindlich. Bürger und Goetze [9] beschreiben die Synthese von $\text{HAs}(\text{SiMe}_3)_2$ durch Reaktion von Tris(trimethylsilyl)arsan mit Wasser oder Methanol; nach unseren Untersuchungen ist allerdings der Zusatz einer starken Brönstedtsäure unerlässlich, um eine quantitative Protolyse entsprechend Gl. (4) zu erzielen.



Becker und Mitarbeiter [11] beschreiben die Synthese des Bis(trimethylsilyl)arsans durch Reaktion von Lithium-bis(trimethylsilyl)arsanid · DME mit *tert*-Butylchlorid entsprechend Gl. (5), wobei *iso*-Buten entweicht und die Bildung eines Lithiumchlorid-Niederschlags beobachtet wird.



Die Metallierung von $\text{HE}(\text{SiMe}_3)_2$ (E = P, As) in THF mit Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] oder -dibutanid führt in guten Ausbeuten zur Bildung der Bis(THF)-Addukte von Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] **1** und -arsanid] **2** entsprechend Gl. (6).



E = P (**1**), As (**2**)

R = N(SiMe_3)₂, *n*-Bu/*sec*-Bu

Die Verbindungen **1** und **2** sind farblose, hydrolyseempfindliche Feststoffe, die aus einem Lösungsmittelgemisch von THF und *n*-Pentan in Form farbloser Quader kristallisieren.

2.2. NMR-Spektroskopie

In Tabelle 1 sind die NMR-Parameter der Verbindungen des Typs $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{E}]_2\text{Mg} \cdot 2\text{THF}$ mit E

Tabelle 1

NMR-Parameter der Magnesium-Derivate des Typs $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{E}]_2\text{Mg} \cdot 2\text{THF}$ und zum Vergleich der Wasserstoffverbindungen $\text{HE}(\text{SiMe}_3)_2$. Bei den Stickstoff-Verbindungen handelt es sich um zu 97% [¹⁵N]markierte Derivate ^a

	H^{15}NR_2	$\text{Mg}^{(15)\text{NR}_2}_2$	HPR_2^b	$\text{Mg}(\text{PR}_2)_2$ 1	HAsR_2	$\text{Mg}(\text{AsR}_2)_2$ 2
L.M. ^c	C_6D_6	C_6D_6	C_6D_6	OC_4D_8	C_6D_6	OC_4D_8
¹ H:						
δ(SiMe ₃)	0,03	0,35	0,21	0,18	0,29	0,24
³ J(E-H)	0,8	< 1	4,4	3,80	–	–
δ(HE)	–0,08	–	0,63	–	0,00	–
¹ J(E-H)	66,4	–	187,0	–	–	–
¹³ C(¹ H):						
δ(SiMe ₃)	2,70	6,60	3,39	7,18	3,89	7,58
¹ J(Si-C)	56,2	52,8	49,6	^d	48,1	45,9
² J(E-C)	2,3	2,3	10,7	11,0	–	–
Δδ ^e		3,90		3,79		3,69
²⁹ Si(¹ H):						
δ(SiMe ₃)	2,29	–8,60	3,22	1,81	3,29	0,26
¹ J(E-Si)	13,3	8,1	25,1	33,0	–	–
Δδ ^e		10,89		1,41		3,03
E(¹ H):						
δ(E)	–358,1	–345,5	–235,7	–294,7	–	–
Δδ ^e		–12,60		59,00		

^a R = SiMe₃, chemische Verschiebungen [ppm], Kopplungskonstanten [Hz].

^b Siehe auch Lit. [9,10]; die von Drake und Mitarbeitern [12] angegebenen Werte sind fehlerhaft und identisch mit den literaturbekannten Werten für Tris(trimethylsilyl)phosphan.

^c Lösungsmittel (L.M.): [^D₆]Benzol (C_6D_6), [^D₈]THF (OC_4D_8).

^d Als X-Teil eines Spektrums vom AA'MX-Typ nicht auswertbar.

^e Verschiebungsdifferenz zwischen der protonierten und metallierten Verbindung ($\Delta\delta = \delta\{\text{HE}(\text{SiMe}_3)_2\} - \delta\{\text{Mg}[\text{E}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}$).

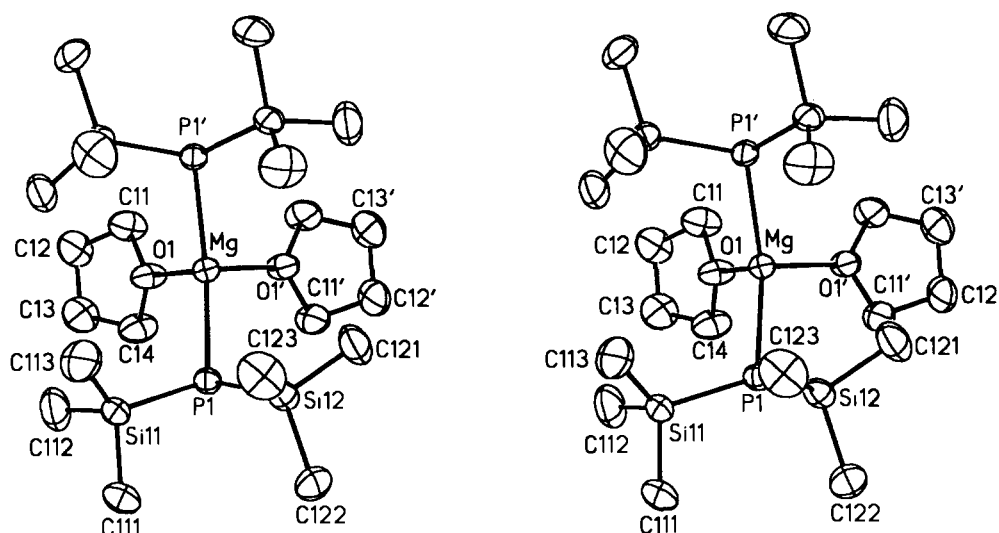


Abb. 1. Stereoskopische Darstellung des Moleküls von Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid]·2THF **1**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%, auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit wegen verzichtet. Die Beschriftung der Atome der zweiten kristallographisch erzeugten Molekülhälfte ist mit einem Apostroph gekennzeichnet und sinngemäß zu ergänzen.

Tabelle 2

Bindungslängen [pm] und -winkel sowie ausgewählte Torsionswinkel [°] in den Verbindungen des Typs $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{E}]_2\text{Mg} \cdot 2\text{THF}$ (E = P (**1**), As (**2**))

	$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{P}]_2\text{Mg} \cdot 2\text{THF } \mathbf{1}$	$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{As}]_2\text{Mg} \cdot 2\text{THF } \mathbf{2}$	
(a) Bindungslängen:	$n = 1$	$n = 1$	$xn = 2$
Mg–E(<i>n</i>)	250,31(6)	258,9(1)	259,7(1)
E(<i>n</i>)–Si(<i>n</i> 1)	220,94(7)	232,2(1)	232,2(1)
E(<i>n</i>)–Si(<i>n</i> 2)	221,05(8)	232,9(1)	232,2(1)
Si(<i>n</i> 1)–C(<i>n</i> 11)	187,4(2)	187,9(4)	187,2(4)
Si(<i>n</i> 1)–C(<i>n</i> 12)	187,3(3)	187,5(4)	186,8(5)
Si(<i>n</i> 1)–C(<i>n</i> 13)	187,3(3)	185,7(4)	187,8(4)
Si(<i>n</i> 2)–C(<i>n</i> 21)	187,6(3)	187,6(4)	187,4(4)
Si(<i>n</i> 2)–C(<i>n</i> 22)	187,8(3)	188,0(4)	188,1(4)
Si(<i>n</i> 2)–C(<i>n</i> 23)	186,7(3)	186,7(4)	187,7(5)
Mg–O(<i>n</i>)	205,5(1)	205,7(2)	205,4(2)
O(<i>n</i>)–C(<i>n</i> 1)	144,8(2)	146,1(4)	146,2(4)
C(<i>n</i> 1)–C(<i>n</i> 2)	150,1(3)	150,1(5)	149,5(5)
C(<i>n</i> 2)–C(<i>n</i> 3)	151,6(4)	150,7(6)	149,9(6)
C(<i>n</i> 3)–C(<i>n</i> 4)	150,3(4)	150,1(5)	146,3(6)
C(<i>n</i> 4)–O(<i>n</i>)	145,0(2)	145,9(4)	144,4(4)
(b) Bindungswinkel:			
E–Mg–E	143,62(4)	147,42(4)	
Mg–E(<i>n</i>)–Si(<i>n</i> 1)	113,44(3)	106,20(5)	116,16(4)
Mg–E(<i>n</i>)–Si(<i>n</i> 2)	110,41(3)	101,33(4)	106,66(4)
Si(<i>n</i> 1)–E(<i>n</i>)–Si(<i>n</i> 2)	104,82(3)	101,55(4)	102,85(4)
E(<i>n</i>)–Mg–O1	102,11(4)	101,68(8)	99,56(8)
E(<i>n</i>)–Mg–O2	102,61(4)	101,25(8)	102,51(7)
O–Mg–O	93,42(9)	91,74(10)	
ΣMEM^a	328,67	309,08	325,67
(c) Torsionswinkel: ^b			
O(<i>n</i>)–C(<i>n</i> 1)–C(<i>n</i> 2)–C(<i>n</i> 3)	–19,6(3)	–28,7(5)	–24,7(5)
C(<i>n</i> 1)–C(<i>n</i> 2)–C(<i>n</i> 3)–C(<i>n</i> 4)	–3,0(3)	+37,6(5)	+33,8(6)
C(<i>n</i> 2)–C(<i>n</i> 3)–C(<i>n</i> 4)–O(<i>n</i>)	+24,5(3)	–32,6(5)	–30,1(6)
C(<i>n</i> 3)–C(<i>n</i> 4)–O(<i>n</i>)–C(<i>n</i> 1)	–37,9(3)	+14,9(4)	+14,8(5)
C(<i>n</i> 4)–O(<i>n</i>)–C(<i>n</i> 1)–C(<i>n</i> 2)	+36,0(3)	+8,8(5)	+6,6(5)

^a Winkelsumme am Pnikogenatom.

^b Das Vorzeichen des Winkels $\vartheta(\text{A–B–C–D})$ ist positiv, wenn bei einer Blickrichtung von B nach C die Bindung A–B durch eine Drehung im Uhrzeigersinn mit der Bindung C–D zur Deckung gebracht wird.

als N, P und As und zum Vergleich diejenigen von Bis(trimethylsilyl)amin, -phosphan und -arsan zusammengestellt. Während die ^1H -NMR-Daten keine Besonderheiten aufweisen, ergeben sich bei der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie eindeutige Charakteristika. Die $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$ -Werte der Magnesium-Derivate sind im Vergleich zur entsprechenden Wasserstoffverbindung $\text{HE}(\text{SiMe}_3)_2$ einerseits um 3,5–4 ppm zu tiefem Feld verschoben, andererseits erniedrigen sich die $^1J(^{29}\text{Si}-^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten um bis zu 3,4 Hz. Die $^2J(\text{E}-^{13}\text{C})$ -Werte für die ^{15}N - und ^{31}P -Kerne weisen bei diesem Vergleich hingegen keine Unterschiede auf.

Die $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Parameter dienen bei den Bis(trimethylsilyl)amiden der Erdalkalimetalle als empfindliche Sonde sowohl auf die Art des Metalls als auch auf seine koordinative Umgebung; so beobachtet man eine Verschiebungsdifferenz $\Delta\delta$ (Tabelle 1) von nahezu 11 ppm für das Amid, während dieser Unterschied der chemischen $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -Verschiebungen für die homologen Phosphanide **1** und Arsanide **2** bemerkenswerterweise sehr klein ausfällt.

Während das $\delta(^{15}\text{N}\{^1\text{H}\})$ -Singulett von Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] · 2THF gegenüber dem Signal des 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazans zu tiefem Feld verschoben ist, treten beim homologen Phosphanid **1** umgekehrte Verhältnisse auf. Bei dem Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] · 2THF treten größere $^1J(^{29}\text{Si}-\text{E})$ -Kopplungskonstanten auf als beim $\text{HP}(\text{SiMe}_3)_2$ selbst; beim Stickstoffderivat trifft man wieder umgekehrte Verhältnisse an.

Bei den NMR-spektroskopischen Untersuchungen fällt die Ähnlichkeit der Phosphanide **1** und Arsanide **2** auf, während andererseits Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] · 2THF wegen des planar koordinierten Stickstoffatoms charakteristische Besonderheiten aufweist.

2.3. Molekülstrukturen

Die Verbindungen **1** und **2** lassen sich durch Kühlen von bei Zimmertemperatur gesättigten THF-Lösungen auf -30°C in Form farbloser Quader erhalten. Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur von Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] · 2THF **1** in stereoskopischer Darstellung sowie das Numerierungsschema. Das Molekül weist kristallographische C_2 -Symmetrie auf, die durch die C_2 -Achse erzeugte zweite Molekülhälfte wird durch ein Apostroph gekennzeichnet. In Tabelle 2 sind die Bindungslängen und -winkel zusammengestellt, Tabelle 3 enthält die Ortskoordinaten und die äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der schwereren Atome.

In Abb. 2 ist die Molekülstruktur des homologen Arsanids **2** stereoskopisch dargestellt. Die beiden Arsanid-Liganden werden durch die erste Laufzahl n unterschieden, wobei mit zunehmender Anzahl der Bindungen die zur Zählung verwendeten Ziffern zunehmen. In Tabelle 2 sind die Bindungslängen und -winkel, in Tabelle 4 die Ortskoordinaten und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Nicht-Wasserstoffatome aufgelistet.

In den Verbindungen des Typs $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{E}]_2\text{Mg} \cdot 2\text{THF}$ ist das Magnesiumatom stark verzerrt tetraedrisch von zwei Sauerstoff- und zwei Pnikogenatomen umgeben. Der E–Mg–E-Bindungswinkel steigt von $127,9^\circ$ für das Stickstoff-Derivat [2] über $143,6^\circ$ für E = P auf einen Wert von $147,4^\circ$ für

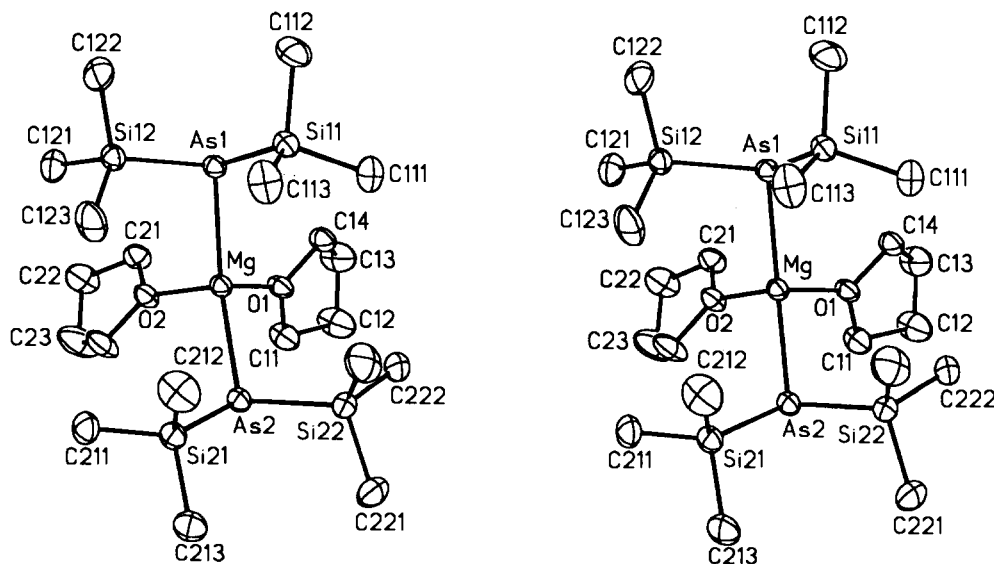


Abb. 2. Stereoskopische Darstellung des Moleküls sowie das Numerierungsschema von Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)arsanid] · 2THF **2**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%, die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet. Die Beschriftung der Atome ist sinngemäß zu ergänzen.

Tabelle 3

Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) der schwereren Atome von Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid]·2THF **1**. Äquivalente isotrope U_{eq} -Werte sind als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert

Atom	x	y	z	U_{eq}
Mg	10000	-1032(1)	7500	28(1)
P(1)	8668(1)	-232(1)	7298(1)	34(1)
Si(11)	8183(1)	1010(1)	6286(1)	42(1)
C(111)	7214(1)	1659(3)	6216(2)	64(1)
C(112)	8064(2)	-121(4)	5467(2)	76(1)
C(113)	8756(2)	2520(4)	6175(2)	78(1)
Si(12)	8643(1)	1129(1)	8209(1)	40(1)
C(121)	9342(2)	445(4)	9089(1)	69(1)
C(122)	7682(2)	1088(4)	8328(2)	66(1)
C(123)	8877(2)	2972(3)	8136(2)	77(1)
O(1)	9835(1)	-2476(1)	6682(1)	45(1)
C(11)	10440(1)	-3161(3)	6502(1)	57(1)
C(12)	10065(2)	-3700(3)	5733(2)	66(1)
C(13)	9218(2)	-3732(3)	5616(2)	66(1)
C(14)	9153(2)	-3283(3)	6341(2)	58(1)

Verbindung **2**. In beiden Derivaten **1** und **2** liegen die Mg–O-Bindungslängen bei 205,5 pm, während im homologen Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)amid]·2THF

Tabelle 4

Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) der schwereren Atome von Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)arsanid]·2THF **2**. Äquivalente isotrope U_{eq} -Werte sind als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert

Atom	x	y	z	U_{eq}
Mg	2181(1)	7109(1)	1492(1)	24(1)
As(1)	3620(1)	4932(1)	1795(1)	25(1)
Si(11)	2756(1)	4122(1)	3184(1)	29(1)
C(111)	746(4)	4489(4)	3013(3)	46(1)
C(112)	3575(6)	2521(4)	3411(4)	54(1)
C(113)	3085(6)	4576(5)	4281(3)	51(1)
Si(12)	5866(1)	4879(1)	2322(1)	29(1)
C(121)	6831(5)	5382(4)	1267(3)	43(1)
C(122)	7058(5)	3384(4)	2867(4)	50(1)
C(123)	5799(6)	5826(5)	3175(4)	56(1)
As(2)	836(1)	8888(1)	2216(1)	27(1)
Si(21)	2132(1)	9253(1)	3361(1)	31(1)
C(211)	3794(4)	9481(4)	2810(3)	42(1)
C(212)	2756(6)	8123(5)	4464(3)	58(1)
C(213)	1011(5)	10622(4)	3724(4)	53(1)
Si(22)	-1057(1)	8495(1)	3060(1)	35(1)
C(221)	-2370(5)	9828(5)	3373(5)	58(1)
C(222)	-2044(4)	7972(4)	2254(4)	49(1)
C(223)	-570(6)	7383(5)	4191(4)	61(1)
O(1)	632(2)	7264(2)	496(2)	32(1)
C(11)	-192(5)	8356(3)	-113(3)	43(1)
C(12)	-1350(6)	8123(4)	-609(4)	60(1)
C(13)	-663(5)	6876(4)	-655(3)	55(1)
C(14)	170(4)	6358(3)	278(3)	35(1)
O(2)	3384(2)	7734(2)	469(2)	31(1)
C(21)	3821(4)	7251(3)	-380(3)	35(1)
C(22)	4670(6)	7938(4)	-928(3)	51(1)
C(23)	4114(7)	9056(4)	-604(3)	74(2)
C(24)	3785(6)	8745(4)	393(3)	52(1)

wegen des größeren sterischen Anspruchs der Bis(trimethylsilyl)amid-Liganden deutlich längere Bindungen von 209 pm und 210 pm auftreten [2], wobei Mg–O-Abstände allerdings in einem sehr weiten Bereich schwanken können [13].

Obwohl nun der O–Mg–O-Bindungswinkel im Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid]·DME durch den O··O-Abstand (Biß des Chelatliganden DME) von 256 pm mit einem Wert von $77,5^\circ$ sehr klein ausfällt, beobachtet man einen überraschend engen P–Mg–P-Winkel von nur $122,5^\circ$ [6]. Durch die Methoxygruppen des DME-Liganden werden die Si_2P -Einheiten gegeneinander verdreht, so daß die Koordinationslücken an den Phosphoratomen in die Richtung einer Trimethylsilyl-Gruppe des zweiten Phosphanid-Rests zeigen. Im Gegensatz zu dieser Konformation weisen bei den Bis(THF)-Komplexen **1** und **2** die Me_3Si -Substituenten aufeinander zu, so daß die Koordinationslücken an den Pnikogenatomen den größtmöglichen Abstand zueinander einnehmen.

Die beiden Derivate **1** und **2** weisen zahlreiche noch zu besprechende Gemeinsamkeiten auf, sie unterscheiden sich jedoch deutlich in der Konformation der THF-Liganden. Während im Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid]·2THF **1** mit einer Torsionswinkelabfolge von 36° , -20° , -3° , 25° und -38° nach Allmann [14] die *envelope*-Konformation verwirklicht wird, beobachtet man für die beiden THF-Moleküle des Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)arsanids]·2THF **2** die *twist*-Konformation (Tabelle 2).

Im Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)amid]·2THF ist das Stickstoffatom trigonal planar koordiniert [2], während bei den beiden schwereren homologen Derivaten **1** und **2** die Pnikogenatome in einer pyramidalen Umgebung vorliegen. Die am Phosphoratom berechnete Winkelsumme beträgt $328,7^\circ$, während man beim Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)arsanid]·2THF **2** Winkelsummen am Arsenatom von $309,1^\circ$ ($n=1$) und $325,8^\circ$ ($n=2$) ermittelt. Trotz der hier beobachteten Unterschiede verändert sich der Si–E–Si-Bindungswinkel nur geringfügig von $104,8^\circ$ für Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid]·2THF **1** auf $101,6^\circ$ bzw. $102,9^\circ$ für die homologe Arsenverbindung.

Die große Variationsbreite der Winkelsumme am Pnikogenatom ist bei einem hiervon nahezu unberührten Si–E–Si-Bindungswinkel kein Maß für eine Änderung der Hybridisierung des Pnikogenatoms, vielmehr spricht diese Flexibilität für das Vorliegen weitgehend ionischer Bindungen, so daß das Abknicken der Si_2E -Ebene gegenüber der Mg–E-Bindungsachse durch die Packung im Kristall hervorgerufen wird. Diese Beobachtung deckt sich auch mit den Befunden, daß ein großer Raumbedarf der neutralen Komplexliganden im Bis(1,3,5-trimethyl-1,3,5-triazinan)-Komplex des Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanids] zur Planarität der Phosphoratome führen kann [5].

Die E–Si-Bindungen sind bei diesen Magnesium-Derivaten gegenüber den neutralen Phosphanen und Arsanen des Typs R–E(SiMe₃)₂ deutlich verkürzt. Im Phosphanid **1** beobachtet man eine um 4 pm kürzere Bindung als im Tris(trimethylsilyl)phosphan mit 226 pm [15]. Beim Arsanid **2** trifft man ähnliche Verhältnisse an; die im Tetrakis(trimethylsilyl)diarsan (As–Si: 236 pm [16]) oder im Tris(trimethylsilyl)heptaarsan (As–Si: 240 pm [17]) bestimmten As–Si-Abstände sind um etwa den gleichen Betrag aufgeweitet, sowohl beim Lithium-bis(trimethylsilyl)arsanid · DME [18] als auch bei den Calcium- und Strontium-bis[bis(trimethyl-

silyl)arsaniden] [19] beobachtet man eine noch stärkere Verkürzung dieser Bindung.

2.4. Kristallstrukturen

In Abb. 3 sind die Anordnungen der Neutralkomplexe **1** und **2** in den Elementarzellen einander gegenübergestellt. Dieser Vergleich zeigt sofort, daß zwischen diesen homologen Verbindungen keine Isotypie auftritt. Bei dem Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)arsanid] · 2THF **2** sind die Bis(trimethylsilyl)arsanid-Liganden aufeinander zugerichtet, so daß

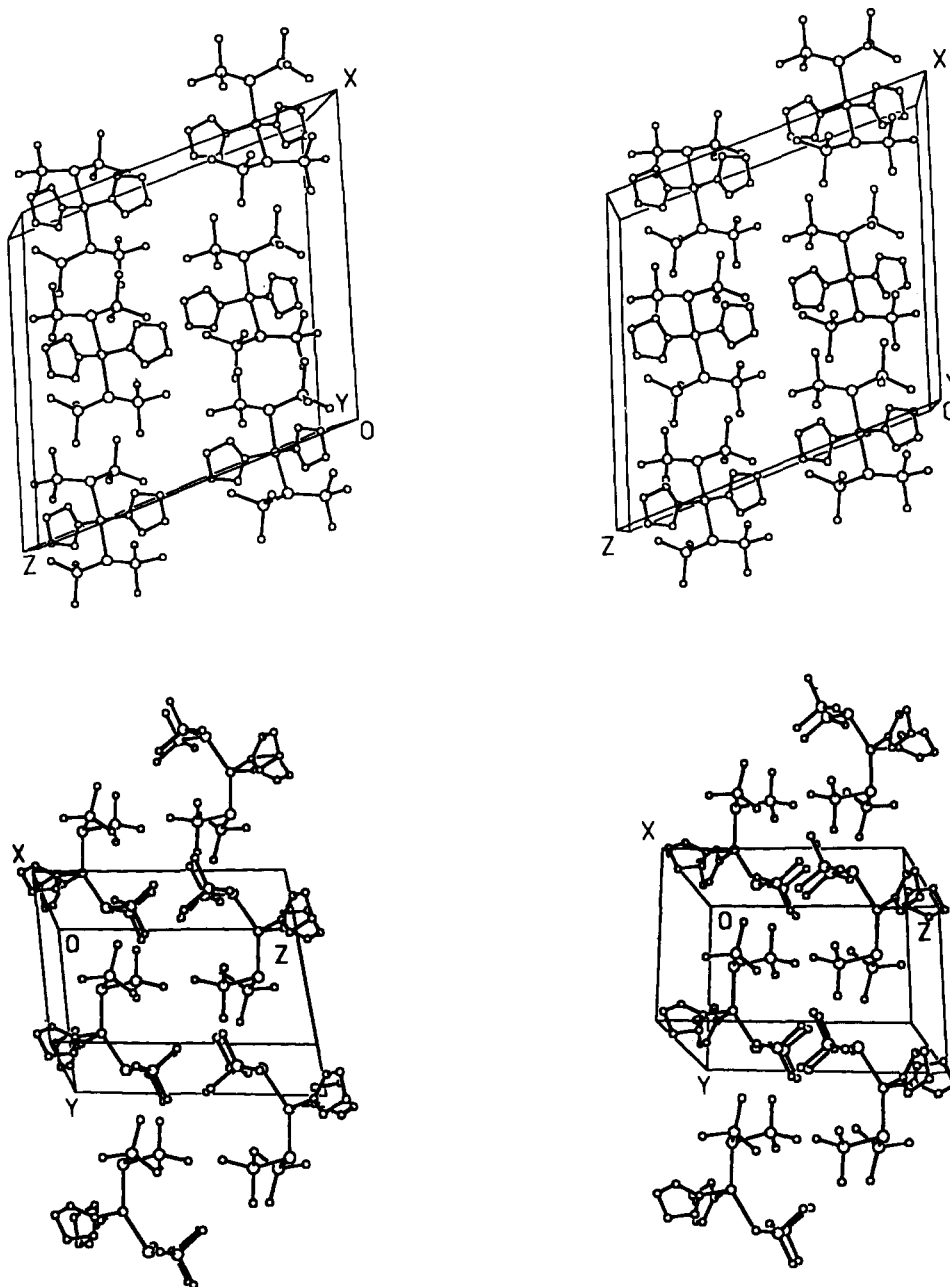


Abb. 3. Anordnung der Moleküle von Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] · 2THF **1** (oben) bzw. -arsanid · 2THF **2** (unten) in stereoskopischer Darstellung. Die Atome wurden mit willkürlichen Radien gezeichnet, auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome wurde verzichtet.

durch Magnesiumatome miteinander verknüpfte Schichten parallel (001) alternieren, wobei die THF- und Arsanid-Schichten in $z = 0$ bzw. $z = 0,5$ liegen. Das leichtere Homologe **1** wird besser als aus den Molekülen aufgebaute Schichtstruktur beschrieben, wobei sich die Orientierung der Moleküle entsprechend der Raumgruppensymmetrie innerhalb der Schichten parallel (001) in $z = 0,25$ und $z = 0,75$ gleich ist, aber von Schicht zu Schicht umkehrt.

Zwischen den Molekülen treten nur lockere van-der-Waals-Kontakte auf, die pyramidal koordinierten Pnikogenatome bilden keine Brücken zu benachbarten Molekülen aus.

3. Experimenteller Teil

3.1. Allgemeines

Alle Arbeiten wurden unter einer Atmosphäre von sauerstofffreiem und nachgereinigtem (BTS-Katalysator [20], P_4O_{10}) Argon durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach üblichen Verfahren getrocknet und unter

Argon destilliert, deuterierte Solventien entgast und mit Argon gesättigt.

Die Messung der NMR-Spektren erfolgte an den Bruker Spectrometern AM200 und AC250, positives Vorzeichen steht für Tieffeldverschiebung. Für die Aufzeichnung der IR-Spektren (CsBr-Scheiben, Nujolverreibungen, Abschätzung der Intensitäten: sehr stark vs, stark s, mittelstark m, schwach w, Schulter sh) standen die Perkin-Elmer Spektrophotometer 684 und 883 zur Verfügung, die in den Bereichen von 2800 cm^{-1} bis 3000 cm^{-1} sowie 1350 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} auftretenden und von den Schwingungen des Nujols überlagerten Banden werden nicht aufgelistet.

Die bei den Elementaranalysen auftretenden Abweichungen lassen sich auf Ether-Verlust bei der Handhabung und Verbrennung zurückführen. Schmelzpunkte wurden unter Argon in zugeschmolzenen Kapillaren bestimmt.

3.2. Bis(trimethylsilyl)arsan

Zu 24,9 g Tris(trimethylsilyl)arsan (25,0 ml; 84 mmol) in 50 ml Tetrahydrofuran tropft man langsam eine

Tabelle 5

Kristalldaten von Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] · 2THF **1** und -arsanid] · 2THF **2** sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung

Verbindung	1	2
Summenformel	$C_{20}H_{52}MgO_2P_2Si_4$	$C_{20}H_{52}As_2MgO_2Si_4$
Molmasse, $g\ mol^{-1}$	523,23	611,13
Kristallabmessungen, mm	$0,3 \times 0,3 \times 0,4$	$0,5 \times 0,35 \times 0,35$
Meßtemperatur, °C	-80	-100
Raumgruppe [21a]	$C2/c$ (Nr. 15)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
<i>a</i> , pm	1861,7(3)	980,7(2)
<i>b</i> , pm	976,0(3)	1266,1(2)
<i>c</i> , pm	1921,2(3)	1437,6(2)
α , °	90	78,29(1)
β , °	109,67(1)	88,02(2)
γ , °	90	70,28(1)
Zellvolumen <i>V</i> , nm ³	3,2872(13)	1,6442(5)
<i>Z</i>	4	2
Ber. Dichte d_{ber} , $g\ cm^{-3}$	1,057	1,234
$\mu(Mo-K\alpha)$, mm^{-1}	0,311	2,210
<i>F</i> (000)	1144	644
Scanmodus	ω -Scan	ω -Scan
Gemessener Bereich	$4,5 < 2\theta < 50,0^\circ$	$2,9 < 2\theta < 50,0^\circ$
Indexbereich	$0 \leq h \leq 22,$ $0 \leq k \leq 11,$ $-22 \leq l \leq 22$	$0 \leq h \leq 11,$ $-15 \leq k \leq 15,$ $-16 \leq l \leq 17$
Gemessene Reflexe	2998	5766
Symmetrieunabhängige Reflexe	2904	5766
Verwendete Daten <i>N</i> _o	2904	5761
Restraints	0	0
Zahl der verf. Parameter <i>N</i> _p	236	465
<i>N</i> _o / <i>N</i> _p	12,3	12,4
Gütefaktor <i>s</i> (an <i>F</i> ²) ^a	1,074	1,047
wR2 (an <i>F</i> ²) ^a	0,1077	0,1020
R1 (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) ^a	0,0381 (2461 Reflexe)	0,0391 (4855 Reflexe)
Restelektronendichte, e nm ⁻³	426/–388	1589/–951

^a Definition der *R*-Werte: $R1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$, $wR2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)]\}^{1/2}$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2$, $s = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (N_o - N_p)]\}^{1/2}$.

Mischung aus 0,76 g Wasser und wenigen Tropfen einer 0,1 M Salzsäure in 25 ml THF bei 0°C. Nach beendeter Zugabe erhitzt man den Ansatz 16 Std auf 80°C und kontrolliert den Reaktionsverlauf ¹H-NMR-spektroskopisch. Nach vollständigem Umsatz destilliert man zunächst die Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab, bevor man das Produkt einer Feindestillation im Vakuum unterwirft. Ausbeute: 10,8 g (49 mmol) 58%.

3.3. Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] · 2THF 1

Bei –78°C tropft man 5 ml einer 1,0 M Magnesium-*n*/sec-dibutanid-Lösung in *n*-Heptan (5,0 mmol) zu 1,78 g in 20 ml THF gelöstem Bis(trimethylsilyl)phosphan (2,17 ml; 10,0 mmol). Nach vollständiger Zugabe erwärmt man den Ansatz auf Raumtemperatur und engt die Lösung auf wenige Milliliter ein. Bei –30°C scheiden sich farblose, quaderförmige Kristalle ab. Ausbeute: 2,3 g (4,3 mmol) 86%.

Die physikalischen Daten sind mit den bereits publizierten Werten [5] identisch.

3.4. Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)arsanid] · 2THF 2

Bei –50°C tropft man 4,2 ml einer 1,0 M Magnesium-*n*/sec-dibutanid-Lösung in *n*-Heptan (4,2 mmol) zu 1,88 g in 25 ml Tetrahydrofuran gelöstem Bis(trimethylsilyl)arsan (1,8 ml; 8,47 mmol). Der Ansatz wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und dann auf wenige Milliliter eingengt. Bei –10°C scheidet sich Verbindung 2 in Form farbloser Quader ab. Nach dem Abpipettieren der Mutterlauge wird dieses Arsanid 2 bis zu einem Enddruck von 10^{–2} Torr getrocknet. Ausbeute: 1,87 g (3,07 mmol) 73%.

Schmp.: 116–118°C. NMR-Daten siehe Tabelle 1. IR (Nujolverreibung zwischen CsBr-Scheiben, cm^{–1}): 1344w, 1301m, 1238s, 1177w, 1074w, 1024s, 829vs, 744m, 679s, 621s, 356vs, 345sh. Elementaranalyse (ber. für THF-Addukt, MgAs₂Si₄OC₁₆H₄₄): C 35,63 (35,65); H 8,15 (8,23)%.

3.5. Einkristallstrukturbestimmungen von 1 und 2

Die Einkristalle der Verbindungen 1 und 2 wurden nujolbeschichtet in dünnwandige Lindemann-Röhrchen eingeschmolzen. Die Sammlung der Datensätze erfolgte unter Kühlung auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Firma Enraf-Nonius, Delft (Mo K α -Strahlung, Graphitmonochromator). Die Zellparameter sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 5 zusammengestellt. In einstündigen Intervallen wurden drei Intensitätskontrollreflexe gemessen,

die keinen signifikanten Intensitätsabfall aufwiesen, und alle 400 Reflexe fand Kontrolle der Orientierungsmatrix statt. Es wurden weder Extinktions- noch Absorptionskorrekturen durchgeführt.

Beide Strukturen ließen sich mit direkten Methoden lösen, die Verfeinerung erfolgte nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate mit vollständiger Matrix mit Hilfe des Programmsystems SHELXL-93 an F²-Werten [21b]. Es fanden die Atomformfaktoren der neutralen Atome Mg, As, P, Si, O und C nach Cromer und Mann [21c] und für die Wasserstoffatome nach Stewart et al. [21d] Verwendung.

Bei beiden Verbindungen wurden alle schwereren Atome anisotrop und alle Wasserstoffatome isotrop verfeinert. Vollständige Tabellen der Ortskoordinaten der H-Atome, der anisotropen Temperaturfaktoren der schwereren Atome, der Bindungslängen und -winkel sowie die F_o/F_c-Tabellen können bei den Autoren angefordert werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), Bonn, sowie dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/M., für die großzügige finanzielle Förderung.

Literatur

- [1] U. Wannagat, H. Autzen, H. Kuckertz und H.-J. Wismar, *Z. anorg. allg. Chem.*, 394 (1972) 254; siehe auch L.M. Engelhardt, B.S. Jolly, P.C. Junk, C.L. Raston, B.W. Skelton und A.H. White, *Aust. J. Chem.*, 39 (1986) 1337.
- [2] D.C. Bradley, M.B. Hursthouse, A.A. Ibrahim, K.M. Abdul Malik, M. Motevalli, R. Mösele, H. Powell, J.D. Runnacles und A.S. Sullivan, *Polyhedron*, 9 (1990) 2959.
- [3] M. Westerhausen, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 96.
- [4] M. Westerhausen und W. Schwarz, *Z. anorg. allg. Chem.*, 609 (1992) 39.
- [5] M. Westerhausen und W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.*, 463 (1993) 51.
- [6] M. Westerhausen und W. Schwarz, *Z. anorg. allg. Chem.*, 620 (1994) 304.
- [7] A. Job, R. Reich und P. Vergnaud, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 35 (1924) 1404.
- [8] F.F. Blicke und J.F. Oneto, *J. Am. Chem. Soc.*, 57 (1935) 749.
- [9] H. Bürger und U. Goetze, *J. Organomet. Chem.*, 12 (1968) 451.
- [10] (a) E. Fluck, H. Bürger und U. Goetze, *Z. Naturforsch.*, 22b (1967) 912; (b) W. Uhlig und A. Tzschach, *Z. anorg. allg. Chem.*, 576 (1989) 281.
- [11] G. Becker, G. Gutekunst und H.J. Wessely, *Z. anorg. allg. Chem.*, 462 (1980) 113.
- [12] S.R. Drake, P. Hall und R. Lincoln, *Polyhedron*, 12 (1993) 2307.
- [13] (a) P.R. Markies, O.S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W.J.J. Smeets und A.L. Spek, *Adv. Organomet. Chem.*, 32 (1991) 147; (b) C.E. Holloway und M. Melnik, *J. Organomet. Chem.*, 465 (1994) 1.

- [14] R. Allmann in A.L. Rheingold (Hrsg.), *Homoatomic Ring, Chains and Macromolecules of Main-Group-Elements*, Elsevier, Amsterdam, 1977, S. 25. Die Konformation fünfgliedriger Ringe kann an der Torsionswinkelabfolge erkannt werden: *twisted*: ϑ_1 , ϑ_2 , ϑ_3 , ϑ_2 und ϑ_1 ; *envelope*: ϑ_1 , $-\vartheta_2$, 0, ϑ_2 und $-\vartheta_1$.
- [15] G.A. Forsyth, D.W.H. Rankin und H.E. Robertson, *J. Mol. Struct.*, 239 (1990) 209.
- [16] G. Becker, G. Gutekunst und C. Witthauer, *Z. anorg. allg. Chem.*, 486 (1982) 90.
- [17] (a) H.G. von Schnering, D. Fenske, W. Hönle, M. Binnewies und K. Peters, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 755; (b) W. Hönle, J. Wolf und H.G. von Schnering, *Z. Naturforsch.*, 43b (1988) 219.
- [18] G. Becker und C. Witthauer, *Z. anorg. allg. Chem.*, 492 (1982) 28.
- [19] M. Westerhausen und W. Schwarz, *Z. Naturforsch.*, 50b (1995) im Druck.
- [20] M. Schütze, *Angew. Chem.*, 70 (1958) 697.
- [21] (a) T. Hahn (Hrsg.), *International Tables for Crystallography*, Vol. A, Space Group Symmetry, 2. Aufl., D. Reidel, Dordrecht, NL, 1984; (b) G.M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen, 1993; (c) D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Crystallogr.*, A24 (1968) 321; (d) R.F. Stewart, E.R. Davidson und E.R. Simpson, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 3175.