

This article was downloaded by:
On: 28 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

POLYSULFONYLAMINE: TEIL LXXIX.¹ SYNTHESE VON ARSEN(III)-UND ANTIMON(III)-DIMESYLAVIDEN UND KRISTALLSTRUKTUREN VON As[N(SO₂Me)₂]Cl₂ Und MeAs[N(SO₂Me)₂]Cl₁

Achim Weitze^a; Ilona Lance^a; Dagmar Henschel^b; Armand Blaschette^a; Peter G. Jones^a

^a Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität, Braunschweig, Deutschland

To cite this Article Weitze, Achim , Lance, Ilona , Henschel, Dagmar , Blaschette, Armand and Jones, Peter G.(1997) 'POLYSULFONYLAMINE: TEIL LXXIX.¹ SYNTHESE VON ARSEN(III)- UND ANTIMON(III)-DIMESYLAVIDEN UND KRISTALLSTRUKTUREN VON As[N(SO₂Me)₂]Cl₂ Und MeAs[N(SO₂Me)₂]Cl₁', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 122: 1, 107 — 120

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509708043499

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509708043499>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

POLYSULFONYLAMINE: TEIL LXXIX.¹ SYNTHESE VON ARSEN(III)- UND ANTIMON(III)-DIMESYLAVIDEN UND KRISTALLSTRUKTUREN VON $\text{As}[\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]\text{Cl}_2$ Und $\text{MeAs}[\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]\text{Cl}$

ACHIM WEITZE, ILONA LANGE, DAGMAR HENSCHEL, ARMAND
BLASCHETTE* and PETER G. JONES

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität, Postfach
3329, D-38023 Braunschweig, Deutschland*

(Received 26 November 1996)

By treating suspensions of $\text{Ag}[\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]$ in CH_2Cl_2 with the appropriate arsenic(III) or antimony(III) chlorides, the following new compounds were obtained as colourless, hydrolytically labile solids: $\text{As}[\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]\text{Cl}_2$ (**1a**), $\text{As}[\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]_2\text{Cl}$ (**1b**), $\text{MeAs}[\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]\text{Cl}$ (**1c**), $\text{PhAs}[\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]\text{Cl}$, $\text{PhSb}[\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]\text{Cl}$, $\text{PhSb}[\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]_2$, and $\text{Ph}_2\text{Sb}[\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]$. The best synthesis for $\text{Sb}[\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]\text{Cl}_2$ (**2a**), which is almost insoluble even in polar liquids, is by action of $\text{Me}_2\text{SiN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ on SbCl_3 . All attempts to substitute the remaining chlorine atoms in **1b** and **2a** by $\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ groups failed. Whereas single crystals suitable for X-ray crystallography could not be obtained for any of the Sb compounds, the crystal structures of **1a** and **1c** (both monoclinic, space group $P2_1/n$) were determined by low-temperature X-ray diffraction. The most important features of the structures are: (i) The trigonal-pyramidal coordination of the arsenic atoms (angles N-As-Cl, Cl-As-Cl, N-As-C and C-As-Cl, respectively, in the range 97–100°); (ii) the long As-N bonds (193.8 pm in **1a** and 191.3 pm in **1c**); (iii) intra-molecular attractive 1,4-interactions between arsenic and one sulphonyl oxygen atom (As···O in **1a**: 278.4 pm, in **1c**: 291.8 pm); (iv) the near planarity of the three bonds around nitrogen (sum of bond angles in both molecules: 359.9°; S-N bond lengths in the range 167–169 pm; S-N-S angle 119.3° for **1a** and 118.4° for **1c**). The intramolecular 1,4-interactions induce distortions of the As-N-S angles within the AsNS_2 moieties, the smaller angle pertaining to the four-membered [N-S=O···As] rings (112.3 and 128.3° for **1a**, 115.2 and 126.4° for **1c**). In the crystal of **1a**, the molecular units are associated into layers by two intermolecular arsenic-oxygen contacts and a weaker intermolecular arsenic-chlorine interaction (As···O 286.0 and 304.9 pm, As···Cl 359.1 pm). The crystal packing of **1c** displays double chains formed by two weak intermolecular arsenic-chlorine contacts (As···Cl 352.0 and 368.2 pm); there are no short intermolecular arsenic-oxygen distances.

*Korrespondenzauto.

Keywords: Dimesylamine; arsenic(III) derivatives of dimesylamine; antimony(III) derivatives of dimesylamine; long arsenic-nitrogen bonds; arsenic-oxygen 1,4-interactions; X-ray structures

EINLEITUNG

In einer früheren Veröffentlichung² beschrieben wir drei Organylarsen(III)-dimesylamide $R_{3-n}As[N(SO_2Me)_2]_n$ ($n = 1, 2$) als Vertreter einer neuen Substanzklasse, die strukturreich durch ungewöhnlich lange Arsen-Stickstoff-Einfachbindungen und durch intramolekulare 1,4-Wechselwirkungen des Typs As···O gekennzeichnet ist. Wir haben diese Untersuchungen mit der Synthese von chlorhaltigen Arsen(III)-dimesylamiden fortgesetzt und sie auf analoge, bis dahin generell unbekannte Antimon- und Bismutverbindungen ausgedehnt.³ Über die letzteren wurde an anderer Stelle berichtet,⁴ Gegenstand der vorliegenden Mitteilung sind neue Arsen(III)- und die ersten Antimon(III)-dimesylamide.

SYNTHESEN

Tabelle I gibt einen Überblick über die neuen Arsen(III)- und Antimon(III)-dimesylamide und die zuvor beschriebenen Arsen(III)-Derivate. Mit Ausnahme von **2a** entstanden sämtliche Verbindungen mit mäßiger bis sehr guter Ausbeute

TABELLE I Arsen(III)- und Antimon(III)-dimesylamide

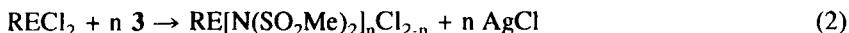
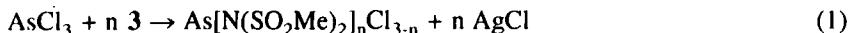
Nr.	Verbindung	DV ^a	Summenformel	M _r	Schmelzverhalten
<u>1a</u> ^b	As[N(SO ₂ Me) ₂]Cl ₂	(1)	C ₂ H ₆ AsCl ₂ NO ₄ S ₂	318.02	Zers. ab 136 °C
<u>1b</u>	As[N(SO ₂ Me) ₂] ₂ Cl	(1)	C ₄ H ₁₂ AsClN ₂ O ₈ S ₄	454.78	Fp. 106–107°C (Zers.)
<u>1c</u> ^b	MeAs[N(SO ₂ Me) ₂]Cl	(2)	C ₃ H ₉ AsClNO ₄ S ₂	297.60	Fp. 123–124°C
<u>1d</u>	PhAs[N(SO ₂ Me) ₂]Cl	(2)	C ₈ H ₁₁ AsClNO ₄ S ₂	359.69	Fp. 94–98°C (Zers.)
<u>1e</u> ^c	MeAs[N(SO ₂ Me) ₂] ₂	(2)	C ₅ H ₁₅ AsN ₂ O ₈ S ₄	434.37	Zers. ab 192°C
<u>1f</u> ^c	PhAs[N(SO ₂ Me) ₂] ₂	(2)	C ₁₀ H ₁₇ AsN ₂ O ₈ S ₄	496.43	Zers. ab 162°C
<u>1g</u> ^c	Me ₂ As[N(SO ₂ Me) ₂]	(3)	C ₄ H ₁₂ AsNO ₄ S ₂	277.20	Fp. 125–127°C
<u>2a</u>	Sb[N(SO ₂ Me) ₂]Cl ₂	(4)	C ₂ H ₆ Cl ₂ NO ₄ S ₂ Sb	364.87	Zers. ab 139°C
<u>2b</u>	PhSb[N(SO ₂ Me) ₂]Cl	(2)	C ₈ H ₁₁ CINO ₄ S ₂ Sb	406.52	Zers. ab 91°C
<u>2c</u>	PhSb[N(SO ₂ Me) ₂] ₂	(2)	C ₁₀ H ₁₇ N ₂ O ₈ S ₄ Sb	543.26	Zers. ab 102°C
<u>2d</u>	Ph ₂ Sb[N(SO ₂ Me) ₂]	(3)	C ₁₄ H ₁₆ NO ₄ S ₂ Sb	448.17	Fp. 150–152°C (Zers.)

^aDV = Darstellungsverfahren (Gleichungen im Text).

^bMolekülstruktur in dieser Arbeit.

^cSynthese und Molekülstruktur siehe Lit. 2.

durch Metathese von Silberdimesylamid $\text{Ag}[\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]$ (**3**) mit den entsprechenden Arsen(III)- oder Antimon(III)-chloriden nach folgenden allgemeinen Gleichungen ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}; \text{R} = \text{Me}, \text{Ph}; n = 1, 2$):



Die Umsetzungen wurden mit Suspensionen von **3** in Dichlormethan bei Raumtemperatur vorgenommen. Da in diesem Solvens jeweils nur die E-haltigen Komponenten, nicht jedoch die Silbersalze löslich sind, kann der Umsatz $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt und nach Reaktionsabschluß das Produkt bequem isoliert werden. Bei den Metathesen mit AsCl_3 und RECl_2 empfiehlt es sich, je nach angestrebtem Substitutionsgrad entweder das Chlorid (für $n = 1$) oder das Silbersalz (für $n = 2$) in leicht überstöchiometrischer Menge einzusetzen. Im Gegensatz zu den übrigen Verbindungen ist **2a** in Dichlormethan bei 20°C praktisch unlöslich. Statt durch Metathese von SbCl_3 mit suspendiertem **3** in Analogie zu Gleichung (1) wird es daher vorteilhaft aus homogenem Medium durch Reaktion von Antimontrichlorid mit Trimethylsilyldimesylamin $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ (**4**) in Dichlormethan dargestellt:



Die neuen Verbindungen wurden durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, Elementaranalysen³ sowie Röntgenstrukturanalysen von **1a** und **1c** charakterisiert. Im folgenden wird noch kurz über einige weitere, jedoch erfolglos gebliebene Syntheseversuche berichtet; Einzelheiten hierzu sind Lit.³ zu entnehmen.

Obwohl Arsen(III)-triamide durchaus bekannt sind, so zum Beispiel $\text{As}(\text{NMe}_2)_3$ ⁵ und auch Vertreter mit erheblich sperrigeren Substituenten,^{6,7} gelang uns nicht die Synthese des homoleptischen Triamids $\text{As}[\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]_3$. Bei Umsetzungen von AsCl_3 nach Gleichung (1) unter Verwendung eines Überschusses von **3** ($n > 3$) blieb die Reaktion sowohl bei Raumtemperatur (2 Tage) wie in siedendem Dichlormethan (18 h) auf der Stufe des Disubstitutionsproduktes **1b** stehen. Zum gleichen Ergebnis führten Versuche, AsCl_3 mit drei Äquivalenten **4** umzusetzen (CH_2Cl_2 als Solvens, 5 Tage bei 20°C oder 10 h unter Rückfluß). In der Reihe der Antimon(III)-Verbindungen gestaltet sich die $\text{Cl}/\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ -Substitution noch schwieriger: Ausgehend von SbCl_3 und zwei Äquivalenten **4** in siedendem Dichlormethan oder siedendem Essigsäureethylester (jeweils 10 h) wurde lediglich das Monosubstitutionsprodukt **2a** erhalten, während bei Versuchen zur Acidolyse von SbCl_3 mit Dimesylamin $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ (**5**) überhaupt

keine Reaktion stattfand ($\text{SbCl}_3/\text{5} = 1/2$, 3 h bei 140°C ohne Solvens oder 10 h in siedendem MeCN). Als unreaktiv erwiesen sich schließlich auch die Systeme $\text{Ph}_3\text{As}/\text{5}$ (1/1, 18 h in siedendem Xylo), $\text{Ph}_3\text{Sb}/\text{5}$ (1/1, 12 h in siedendem CH_2Cl_2 oder 15 h in siedendem MeCN oder 6 h bei 160°C ohne Solvens) und $^n\text{Pr}_3\text{Sb}/\text{5}$ (1/1, 3 h bei 140°C ohne Solvens); in diesen Fällen wurde weder Substitution unter E-C-Bindungsspaltung noch Addition unter Bildung von Onium-Salzen $[\text{R}_3\text{EH}]^+[(\text{MeSO}_2)_2\text{N}]^-$ beobachtet.

ALLGEMEINE EIGENSCHAFTEN

Die Verbindungen **1** und **2** sind farblose, sehr hydrolyselabile Feststoffe. Mit Ausnahme von **1c** und **1g**, die unzersetzt schmelzen, zersetzen sie sich unterhalb oder bei der Schmelztemperatur (Tabelle I). Die Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Antimonverbindungen ist noch stärker ausgeprägt als die der Arsenederivate. Alle As-Verbindungen sind in polaren Lösemitteln wie Acetonitril hervorragend, in Dichlormethan und Chloroform gut bis sehr gut löslich, in Diethylether und Petrolether nahezu unlöslich. Generell ist die Löslichkeit der Sb-Verbindungen viel geringer als die der As-Derivate, so daß in keinem Fall röntgengenaugliche Einkristalle zu gewinnen waren. Insbesondere **2a**, dessen Sb-Atom keinen organischen Substituenten trägt, ist selbst in MeCN und MeNO_2 praktisch unlöslich. Bei Zusatz von wenig Dimethylsulfoxid zu einer Suspension von **2a** in MeCN geht die Substanz rasch und exotherm in Lösung, woraus auf die Bildung stabiler Solvatkomplexe zu schließen ist; kristalline DMSO-Addukte der Stammsubstanz SbCl_3 sind bekannt.⁸

FESTKÖRPERSTRUKTUREN

Die Arsenverbindungen **1a** und **1c** wurden röntgenstrukturanalytisch bei erniedrigter Temperatur charakterisiert (Tabelle II). Die endgültigen Atomkoordinaten sind in den Tabellen III und IV, ausgewählte Bindungsparameter in den Tabellen V und VI aufgeführt. Die Abbildungen 1 und 2 zeigen die Molekülstrukturen mit der Primärkoordination der Arsenatome und der Atomnumerierung. Den Abbildungen 3 und 4 sind Informationen über die Kristallpackungen einschließlich zwischenmolekularer Bindungen zu entnehmen. Zur Bewertung der letzteren werden die van der Waals-Abstände⁹ $d(\text{As}\cdots\text{O}) = 340 \text{ pm}$ und $d(\text{As}\cdots\text{Cl}) = 381 \text{ pm}$ benutzt.

TABELLE II Kristalldaten der Verbindungen **1a** und **1c**

Verbindung	1a	1c
Formel	$C_2H_6AsCl_2NO_4S_2$	$C_3H_9AsClNO_4S_2$
M_r	318.02	297.60
Kristallhabitus	Farbloses Prisma	Farbloses Prisma
Kristallgröße (mm)	0.8 × 0.5 × 0.5	0.7 × 0.3 × 0.3
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$
Temperatur (°C)	-95	-130
Gitterkonstanten:		
<i>a</i> (pm)	714.4(2)	548.0(2)
<i>b</i> (pm)	1563.1(3)	2203.3(6)
<i>c</i> (pm)	909.0(2)	811.1(3)
β (°)	106.51(2)	93.64(3)
<i>V</i> (nm ³)	0.9732	0.9774
<i>Z</i>	4	4
D_x (Mg m ⁻³)	2.170	2.023
<i>F</i> (000)	624	592
μ (mm ⁻¹)	4.5	4.2
Durchlässigkeit	0.72–0.97	0.43–0.50
$2\Theta_{\max}$	55	55
Zahl der Reflexe:		
gemessen	2691	2698
unabhängig	2247	2241
R_{int}	0.021	0.035
$wR(F^2$, alle Refl.)	0.062	0.076
$R(F, F > 4\sigma(F))$	0.023	0.029
Zahl der Parameter	111	113
<i>S</i>	1.07	1.08
Max. Δ/σ	0.001	0.001
Max. $\Delta\rho$ (e nm ⁻³)	420	561

Primärkoordination der Arsenatome

Die Moleküle der chlorhaltigen Verbindungen **1a** und **1c** weisen die gleichen charakteristischen Merkmale auf wie die der früher untersuchten² chlornfreien Organoarsen(III)-dimesylamide **1e**, **1f** und **1g** (Tabelle I):

- (i) Die Arsen(III)-Atome besitzen eine trigonal-pyramidalen Primärkoordination mit Valenzwinkeln im Bereich 97–100°.
- (ii) Die Arsen-Stickstoff-Abstände, 194 pm in **1a** und 191 pm in **1c**, sind deutlich länger als der aus kristallographischen Daten für As(3)-N(3)-Bindungen berechnete Mittelwert¹⁰ von 185.8 pm; in Lit.² findet sich eine ausführliche Diskussion dieses Effekts. Als Kompensation für die Dehnung

TABELLE III Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für **1a**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U(\text{eq})$
As	5515.4 (3)	759.75 (15)	2314.4 (3)	17.99 (12)
Cl(1)	4413.4 (9)	1141.8 (4)	-114.7 (7)	27.7 (3)
Cl(2)	6136.4 (9)	2027.3 (4)	3287.1 (8)	28.5 (3)
S(1)	2724.3 (8)	-403.3 (4)	3277.7 (6)	19.4 (3)
S(2)	1228.1 (9)	1321.7 (4)	2582.5 (7)	21.6 (3)
N	2998 (3)	593.8 (13)	2681 (2)	19.1 (9)
O(1)	1822 (3)	-363.2 (12)	4491 (2)	29.1 (10)
O(2)	4636 (3)	-761.2 (11)	3568 (2)	25.7 (9)
O(3)	1575 (3)	2006.9 (12)	1668 (2)	32.0 (10)
O(4)	-585 (3)	865.3 (13)	2076 (2)	29.0 (8)
C(1)	1164 (4)	-929 (2)	1706 (3)	29.8 (13)
C(2)	1577 (4)	1665 (2)	4480 (3)	28.7 (13)

der As-N-Bindungen sind die As-Cl-Abstände in **1a** und **1c** (216–221 pm) und der As-C-Abstand in **1c** (193 pm) signifikant kürzer als die Mittelwerte¹⁰ für As(3)-Cl-Bindungen (226.8 pm) beziehungsweise As(3)-C(sp³)-Bindungen (196.3 pm).

- (iii) In beiden Molekülen tritt je ein kurzer 1,4-Kontakt des Typs As···O auf (Abbildungen 1 und 2). Die so entstehenden viergliedrigen [N-S=O···As]-Chelatringe sind annähernd planar (Innenwinkelsumme 359.2° für **1a** und 358.2° für **1c**, Werte der einzelnen Winkel und der Ring-Torsionswinkel in Tabellen V und VI). In der Reihe $\text{Me}_n\text{As}[\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]\text{Cl}_{2-n}$ ($n = 0, 1, 2$) ist

TABELLE IV Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für **1c**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U(\text{eq})$
As	4366.1 (5)	9303.1 (1)	1949.4 (3)	22.1 (1)
N	5683 (4)	8715.2 (10)	3496 (3)	21.5 (4)
S(1)	5295.9 (12)	8872.8 (3)	5486.1 (8)	23.2 (2)
S(2)	7269.5 (12)	8083.7 (3)	3047.5 (8)	23.4 (2)
O(1)	4861 (4)	8317.6 (10)	6320 (3)	34.7 (5)
O(2)	3470 (4)	9335.9 (10)	5457 (3)	32.8 (5)
O(4)	9089 (4)	7985.5 (11)	4360 (3)	36.5 (5)
O(3)	8052 (4)	8173.0 (9)	1426 (2)	29.7 (4)
C(1)	8074 (5)	9186.3 (15)	6255 (4)	33.5 (7)
C(2)	5085 (6)	7502.8 (14)	3029 (4)	32.7 (6)
C(3)	3349 (5)	8773.3 (13)	134 (4)	27.6 (6)
Cl	7835.2 (13)	9623.2 (3)	995.2 (10)	31.0 (2)

der As···O-Abstand im jeweiligen Chelatring um so kürzer, je mehr elektronenziehende Chloratome das Molekül aufweist. Die As···O-Bindungslängen für **1a** (278 pm), **1c** (292 pm) und **1g** (305 pm)² unterschreiten den van der Waals-Abstand um 18%, 14% und 10%.

- (iv) Die Stickstoffatome von **1a** und **1c** weisen eine trigonale und fast planare Konfiguration mit Valenzwinkelsummen von 359.9° auf (Einzelwinkel in Tabellen V und VI; Abstand des N-Atoms von der AsS₂-Ebene: 3.7 pm für **1a**, 2.4 pm für **1c**). Die beiden As-N-S-Winkel unterscheiden sich um 16° in **1a** und um 11° in **1c**, wobei der jeweils kleinere Winkel ein Innenwinkel des [N-S=O···As]-Vierrings ist.

Für **1a** und **1c** werden sehr ähnliche Festkörper-Molekülkonformationen beobachtet. So ergibt sich aus den X-As-N-S- und den Z-S-N-S-Torsionswinkeln (Tabellen V und VI), daß die Cl₂As-Gruppe in **1a** und die Me(Cl)As-Gruppe in **1c** vergleichbare Orientierungen relativ zur NS₂-Ebene aufweisen und daß die

TABELLE V Ausgewählte Bindungsparameter von **1a** (Abstände in pm, Winkel in °, Mittelwerte durch spitze Klammern gekennzeichnet)^a

As-Cl(1)	220.55(8)	N-S(1)	168.0(2)
As-Cl(2)	216.36(7)	N-S(2)	168.4(2)
As-N	193.8(2)	S(1)-O(1)	142.8(2)
As···O(2)	278.4(2)	S(1)-O(2)	143.0(2)
As···O(4i)	286.0(2)	S(2)-O(3)	142.0(2)
As···O(1ii)	304.9(2)	S(2)-O(4)	143.5(2)
As···Cl(Iii)	359.1(1)	S-C	(175.5)
Cl(1)-As-Cl(2)	97.73(3)	As···O(2)-S(1)	84.55(8)
N-As-Cl(1)	97.11(7)	As-N-S(1)	112.25(10)
N-As-Cl(2)	98.33(6)	As-N-S(2)	128.31(11)
O(2)…As···O(4i)	114.72(6)	S(1)-N-S(2)	119.31(12)
Cl(1)-As···O(2)	125.68(4)	N-S(1)-O(2)	103.30(10)
Cl(1)-As···O(4i)	89.24(5)	N-S-O(1,3,4)	(107.3)
Cl(2)-As···O(2)	131.19(5)	N-S-C	(105.6)
Cl(2)-As···O(4i)	83.52(4)	O-S-C	(109.4)
N-As···O(2)	59.13(7)	O-S-O	(119.0)
N-As···O(4i)	173.06(7)		
O(2)-S(1)-N-As	9.7(1)	O(1)-S(1)-N-S(2)	-38.4(2)
S(1)-N-As···O(2)	-5.6(1)	O(2)-S(1)-N-S(2)	-166.5(1)
N-As···O(2)-S(1)	6.1(1)	C(1)-S(1)-N-S(2)	79.2(2)
As···O(2)-S(1)-N	-6.3(1)		
Cl(1)-As-N-S(1)	122.0(1)	O(3)-S(2)-N-S(1)	-164.2(1)
Cl(1)-As-N-S(2)	-62.3(1)	O(4)-S(2)-N-S(1)	-36.9(2)
Cl(2)-As-N-S(1)	-139.1(1)	C(2)-S(2)-N-S(1)	78.8(2)
Cl(2)-As-N-S(2)	36.7(2)		

^aSymmetrioperatoren: (i) x + 1, y, z; (ii) -x + 1, -y, -z + 1; (iii) -x + 1, -y, -z.

TABELLE VI Ausgewählte Bindungsparameter von **1c** (Abstände in pm, Winkel in °, Mittelwerte durch spitze Klammer gekennzeichnet)^a

As-C(3)	193.3(3)	N-S(1)	167.7(2)
As-Cl	221.29(10)	N-S(2)	169.2(2)
As-N	191.3(2)	S(1)-O(1)	142.5(2)
As-O(2)	291.8(2)	S(1)-O(2)	142.8(2)
As-Cl(i)	352.0(1)	S(2)-O(3)	142.3(2)
As-Cl(ii)	368.2(2)	S(2)-O(4)	142.8(2)
S-C	(175.1)		
C(3)-As-Cl	97.97(9)	As-O(2)-S(1)	80.65(9)
N-As-C(3)	99.75(12)	As-N-S(1)	115.17(12)
N-As-Cl	98.54(7)	As-N-S(2)	126.38(13)
C(3)-As-O(2)	134.36(10)	S(1)-N-S(2)	118.39(13)
Cl-As-O(2)	122.32(5)	N-S(1)-O(2)	105.26(12)
N-As-O(2)	57.12(8)	N-S-O(1,3,4)	(107.4)
N-S-C	(104.7)		
O-S-C	(109.5)		
O-S-O	(118.6)		
O(2)-S(1)-N-As	15.5(2)	O(1)-S(1)-N-S(2)	-39.0(2)
S(1)-N-As-O(2)	-8.6(1)	O(2)-S(1)-N-S(2)	-167.1(2)
N-As-O(2)-S(1)	9.3(1)	C(1)-S(1)-N-S(2)	78.4(2)
As-O(2)-S(1)-N	-9.2(1)		
Cl-As-N-S(1)	114.5(1)	O(3)-S(2)-N-S(1)	-159.9(2)
Cl-As-N-S(2)	-62.7(2)	O(4)-S(2)-N-S(1)	-32.3(2)
C(3)-As-N-S(1)	-145.8(1)	C(2)-S(2)-N-S(1)	84.4(2)
C(3)-As-N-S(2)	37.0(2)		

^aSymmetrioperatoren: (i) $-x + 1, -y + 2, -z$; (ii) $x - 1, y, z$.

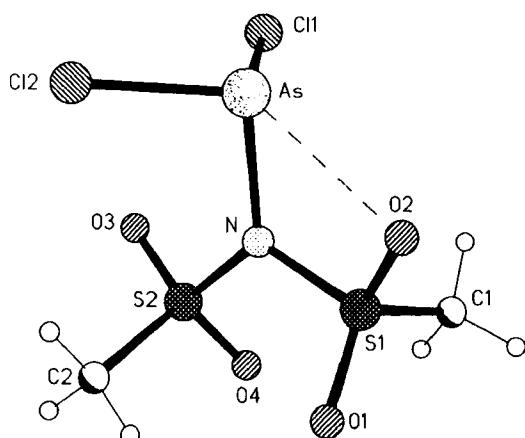


ABBILDUNG 1 Molekül von **1a** im Kristall (willkürliche Atomradien). Die intramolekulare 1,4-Wechselwirkung ist durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet.

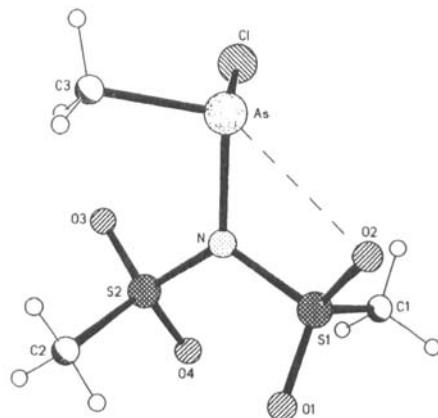


ABBILDUNG 2 Molek l von **1c** im Kristall (willk rige Atomradien). Die intramolekulare 1,4-Wechselwirkung ist durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet.

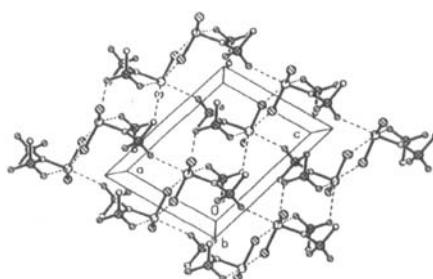


ABBILDUNG 3 Molek lschicht im Kristall von **1a** (ohne H-Atome). Kurze intra- und intermolekulare Kontakte sind durch gestrichelte Linien dargestellt (Erläuterungen siehe Text).

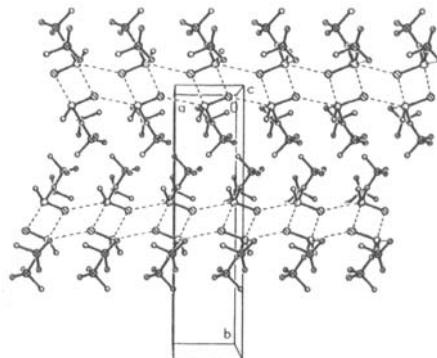


ABBILDUNG 4 Zwei Molek lstr nge im Kristall von **1c** (ohne H-Atome). Kurze intra- und intermolekulare Kontakte sind durch gestrichelte Linien dargestellt (Erläuterungen siehe Text).

$(\text{CSO}_2)_2\text{N}$ -Fragmente beider Moleküle C_2 -Pseudosymmetrie besitzen. Die Moleküle sind chiral und bilden racemische Kristalle.

Intermolekulare Wechselwirkungen

In der Kristallpackung von **1a** sind die Moleküle über zwei As···O- und eine As···Cl-Wechselwirkung zu Schichten assoziiert, die sich parallel zur [ac]-Ebene erstrecken (Abbildung 3). Der kürzere As···O-Kontakt mit einem Abstand von 286 pm verknüpft translatorisch angeordnete Moleküle zu Ketten in Richtung der a-Achse. Je zwei antiparallele (und enantiomere) Ketten werden durch die schwächere Arsen-Sauerstoff-Wechselwirkung mit $d(\text{As} \cdots \text{O}) = 305$ pm zu einem Doppelstrang verbunden. Die Stränge schließlich sind über die Arsen-Chlor-Wechselwirkung mit $d(\text{As} \cdots \text{Cl}) = 359$ pm zur Schicht assoziiert. In der genannten Reihenfolge unterschreiten die drei zwischenmolekularen Abstände den zugehörigen van der Waals-Abstand um 16%, 10% und 6%. Insgesamt erreicht das Arsenatom die formale Koordinationszahl 7 (intramolekular: KZ 3 + 1, im Kristall: KZ 3 + 1 + 3).

Überraschenderweise treten im Kristall von **1c** keine zwischenmolekularen As···O-Bindungen auf. Dafür existieren zwei Arsen-Chlor-Kontakte, die mit $d(\text{As} \cdots \text{Cl}) = 352$ und 368 pm um 8% beziehungsweise 3% kürzer als der van der Waals-Abstand sind und augenscheinlich Bedeutung für den Aufbau der Kristallpackung besitzen (Abbildung 4). Die kürzere dieser Bindungen führt zu inversionssymmetrischen Dimeren (Enantiomerenpaaren). Die Molekülpaares sind über die längere As···Cl-Wechselwirkung translatorisch in Richtung der a-Achse zu antiparallelen Strängen verbunden. Die formale Koordinationszahl des Arsenatoms beträgt 6 (intramolekular: 3 + 1, im Kristall: 3 + 1 + 2).

EXPERIMENTELLES

Die Reaktionen wurden unter Feuchtigkeitsausschluß, die Umsetzungen mit dem Silbersalz **3** auch unter Ausschluß von Licht durchgeführt. Folgende Reaktanden wurden nach Literaturangaben gewonnen: $\text{Ag}[\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]$ (**3**),¹¹ $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ (**4**),¹² MeAsCl_2 ,¹³ PhAsCl_2 ,¹⁴ PhSbCl_2 ,¹⁵ Ph_2SbCl ¹⁵ und $^n\text{Pr}_3\text{Sb}$;¹⁶ sonstige Edukte und Vorstufen waren Handelsprodukte.

¹H-NMR-Spektren: Bruker AC 200 (200 MHz; CDCl_3 als Solvens, sofern nicht anders angegeben). Schmelzpunkte (nicht korr.): Büchi 530.

Darstellung der Verbindungen

Elementaranalytische Daten in Lit.³, Angaben zum Schmelzverhalten in Tabellen I. Alle Umsetzungen erfolgten bei Raumtemperatur.

Arsen(III)-(dimesylamid)dichlorid (**1a**)

Zu einer Suspension von 2.19 g (7.82 mmol) **3** in 40 ml CH₂Cl₂ gibt man 2.17 g (12.0 mmol) AsCl₃, röhrt 18 h, filtriert AgCl ab, entfernt das Solvens und den AsCl₃-Überschuß im Vakuum und kristallisiert den Rückstand aus CH₂Cl₂/Petrolether um. Quaderförmige Kristalle; Ausbeute 2.39 g (96%). Röntgen-taugliche Einkristalle entstanden bei 25°C aus einer mit Petrolether überschichteten Lösung von **1a** in CH₂Cl₂.

¹H-NMR: δ = 3.43 (s).

Arsen(III)-bis(dimesylamid)chlorid (**1b**)

Analog zu **1a** aus 5.39 g (19.2 mmol) **3** und 1.55 g (8.55 mmol) AsCl₃ in 120 ml CH₂Cl₂; Reaktionszeit: 2 d. Amorpher Feststoff; Ausbeute 1.98 g (51%). Kristalle ließen sich weder aus CH₂Cl₂/Petrolether noch aus MeCN/Toluol erhalten.

¹H-NMR: δ = 3.46 (s).

Methylarsen(III)-(dimesylamid)chlorid (**1c**)

Aus 3.70 g (13.2 mmol) **3** und 2.18 g (13.6 mmol) MeAsCl₂ in 50 ml CH₂Cl₂; Reaktionszeit: 18 h. Die von AgCl befreite Lösung wurde bei Raumtemperatur im Vakuum bis zur beginnenden Trübung eingeengt, der ausgeschiedene Feststoff durch vorsichtiges Erwärmen wieder aufgelöst, die warme klare Lösung mit Petrolether überschichtet und bei Raumtemperatur aufbewahrt. Es entstanden Kristallnadeln, darunter der Einkristall für die Strukturbestimmung; Ausbeute 2.93 g (75%).

¹H-NMR (CH₂Cl₂/C₆D₆): δ = 2.26 (s; 3 H, As-CH₃); 3.34 (s; 6 H, S-CH₃).

Phenylarsen(III)-(dimesylamid)chlorid (**1d**)

Aus 2.16 g (7.71 mmol) **3** und 1.88 g (8.43 mmol) PhAsCl₂ in 50 ml CH₂Cl₂; Reaktionszeit: 18 h. Das Rohprodukt wurde im Hochvakuum bei 70 °C von nicht umgesetzten PhAsCl₂-Resten befreit und durch Abkühlen einer gesättigten

Lösung in CH_2Cl_2 von Raumtemperatur auf -25°C umkristallisiert; Ausbeute 2.37 g (85%).

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.15$ (s; 6 H, S- CH_3); 7.50–7.70 und 7.85–8.05 (3 H + 2 H, As-Ph).

Antimon(III)-(dimesylamid)dichlorid (2a)

Zu einer Lösung von 2.20 g (9.64 mmol) SbCl_3 in 80 ml CH_2Cl_2 tropft man 2.35 g (9.58 mmol) **4** in 10 ml CH_2Cl_2 , wobei die Ausscheidung von festem **2a** nach wenigen Minuten beginnt. Nach 18 h Rühren filtriert man das Produkt als amorphen Feststoff ab und trocknet es im Vakuum; Ausbeute 2.43 g (70%).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$): $\delta = 3.07$ (s).

Phenylantimon(III)-(dimesylamid)chlorid (2d)

Man suspendiert 1.28 g (4.57 mmol) **3** in 50 ml CH_2Cl_2 , versetzt mit 1.22 g (4.52 mmol) frisch aus CHCl_3 umkristallisiertem PhSbCl_2 , röhrt 1 h und entfernt AgCl und das Solvens. Schaumiger, nicht kristallisierbarer Feststoff; Ausbeute 1.72 g (94%).

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.19$ (s; 6 H, S- CH_3); 7.50–7.70 und 7.85–8.05 (3 H + 2 H, Sb-Ph).

Phenylantimon(III)-bis(dimesylamid) (2f)

Analog zu **2d** aus 1.63 g (5.82 mmol) **3** und 0.73 g (2.71 mmol) PhSbCl_2 in 60 ml CH_2Cl_2 ; Reaktionszeit: 2 h. Schaumiger, nicht kristallisierbarer Feststoff; Ausbeute 1.46 g (99%).

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.22$ (s; 12 H, S- CH_3); 7.45–7.70 und 7.80–8.10 (3 H + 2 H, Sb-Ph).

Diphenylantimon(III)-dimesylamid (2h)

Aus 3.02 g (10.8 mmol) **3** und 3.30 g (10.6 mmol) frisch umkristallisiertem Ph_2SbCl in 50 ml CH_2Cl_2 ; Reaktionszeit: 4 h. Nach Abtrennen von AgCl engt man bis zur beginnenden Trübung ein, überschichtet mit Petrolether und lässt bei Raumtemperatur stehen. Amorpher Festkörper; Ausbeute 4.31 g (91%).

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.01$ (s; 6 H, S- CH_3); 7.40–7.60 und 7.70–7.90 (6 H + 4 H, Sb-Ph).

Röntgenstrukturanalysen

Die Kristalldaten sind der Tabelle II zu entnehmen.

Datensammlung und -reduktion

Die Kristalle wurden in Inertöl auf Glasfäden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (**1a**: Siemens R3, **1c**: Stoe STADI-4; jeweils mit Siemens LT-2-Tieftemperaturzusatz). Intensitäten wurden mit monochromatisierter MoK α -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$) gemessen. Die Gitterkonstanten wurden für **1a** aus Diffraktometerwinkeln, für **1c** aus $\pm\omega$ -Werten von jeweils ca. 50 Reflexen im 2θ -Bereich $20\text{--}23^\circ$ verfeinert. Absorptionskorrekturen wurden an Hand von Psi-Scans durchgeführt.

Strukturlösung und -verfeinerung

Die Strukturen wurden mit der Schweratom methode gelöst und anisotrop auf F² verfeinert (Programm SHELXL-93, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Wasserstoffatome wurden mit starren Methylgruppen berücksichtigt. Die Gewichtsschemata waren von der Form

$$w^{-1} = [\sigma^2(F_0^2) + (a P)^2 + b P], \text{ wobei } P = (F_0^2 + 2 F_c^2)/3.$$

Vollständige Einzelheiten wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt und können dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-406165 (für **1a**) oder CSD-406166 (für **1c**) angefordert werden.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, danken wir für die Vergabe eines Stipendiums an A. W. und für die Förderung mit Sachmitteln.

References

- [1] Teil LXXVIII: A. Wirth, A. Blaschette und P. G. Jones, *Z. Naturforsch.*, **51 b**, 1666, (1996).
- [2] A. Weitze, A. Blaschette und P. G. Jones, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **85**, 77, (1993).
- [3] (a) A. Weitze, Dissertation, TU Braunschweig, (1995) (b) A. Weitze, "Synthese und Struktur von Pniktogenidisulfonylamiden sowie Untersuchungen zur Struktur von Silberdisulfonylamiden und Pniktogentrichlorid-DMSO-Komplexen," Papierflieger, Clausthal-Zellerfeld, 1995.

- [4] A. Weitze, D. Henschel, A. Blaschette und P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621**, 1746, (1995).
- [5] K. Mödritzer, *Chem. Ber.*, **92**, 2637, (1959).
- [6] H. W. Roesky und G. Sidiropoulos, *Angew. Chem.*, **88**, 759, (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **15**, 693, (1976).
- [7] H. W. Roesky und G. Sidiropoulos, *Z. Naturforsch.*, **32 b**, 628, (1976).
- [8] A. Weitze, A. Blaschette, D. Henschel und P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621**, 229, (1995).
- [9] J. Emsley, "Die Elemente," de Gruyter, Berlin/New York, 1994.
- [10] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen und R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1987**, S1.
- [11] H. K. Cammenga, M. Epple, A. Blaschette und M. Näveke, *Thermochim. Acta*, **151**, 171, (1989).
- [12] A. Blaschette, E. Wieland, T. Hamann und R. K. Harris, *Z. Naturforsch.*, **47 b**, 1693, (1992).
- [13] C. K. Banks, J. F. Morgan, R. L. Clark, E. B. Hatlelid, F. H. Kahler, H. W. Paxton, E. J. Cragoe, R. J. Andres, B. Elpern, R. F. Coles, J. Lawhead und C. F. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 927, (1947).
- [14] R. L. Barker, E. Booth, W. E. Jones, A. F. Millidge und F. N. Woodward, *J. Soc. Chem. Ind. London*, **68**, 289, (1949).
- [15] M. Nunn, D. B. Sowerby und D. M. Wesolek, *J. Organomet. Chem.*, **251**, C 45, (1983).
- [16] W. J. C. Dyke, W. C. Davies und W. J. Jones, *J. Chem. Soc.*, **1930**, 463.