

# 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

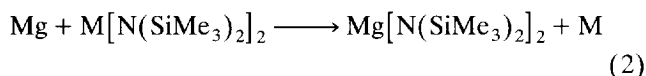
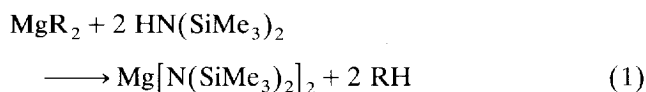
Magnesium-*n*-sec-dibutanid reagiert mit Bis(trimethylsilyl)phosphan bzw. -arsan in THF zu Verbindungen des Typs  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{E}]_2\text{Mg} \cdot 2\text{THF}$  mit E = P, As. Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid]  $\cdot 2\text{THF}$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  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]stannylene [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].

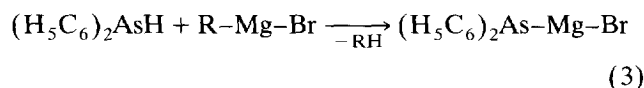


M = Hg, Sn

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.

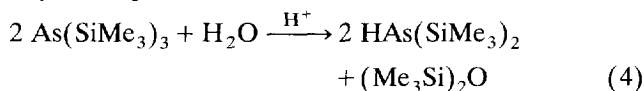


R = Et,  $\text{C}_6\text{H}_5$

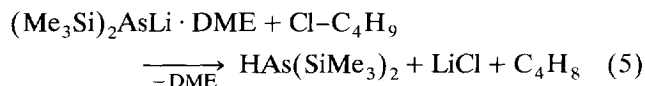
## 2. Ergebnisse

### 2.1. Synthese

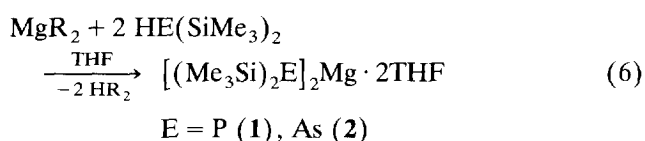
Während das für die Synthese von Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] · 2THF **1** benötigte Bis(trimethylsilyl)phosphan [9,10] durch Protolyse leicht darstellbar ist, erweist sich Tris(trimethylsilyl)arsan als wesentlich weniger protolyseempfindlich. Bürger und Goetze [9] beschreiben die Synthese 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).



R = N( $\text{SiMe}_3$ )<sub>2</sub>, *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  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{E}]_2 \cdot 2\text{THF}$  und zum Vergleich der Wasserstoffverbindungen  $\text{HE}(\text{SiMe}_3)_2$ . Bei den Stickstoff-Verbindungen handelt es sich um zu 97% [<sup>15</sup>N]markierte Derivate <sup>a</sup>

	$\text{H}^{15}\text{NR}_2$	$\text{Mg}^{15}\text{NR}_2$	$\text{HPR}_2$ <sup>b</sup>	$\text{Mg}(\text{PR}_2)_2$ <b>1</b>	$\text{HASR}_2$	$\text{Mg}(\text{AsR}_2)_2$ <b>2</b>
L.M. <sup>c</sup>	$\text{C}_6\text{D}_6$	$\text{C}_6\text{D}_6$	$\text{C}_6\text{D}_6$	$\text{OC}_4\text{D}_8$	$\text{C}_6\text{D}_6$	$\text{OC}_4\text{D}_8$
<sup>1</sup> H:						
δ(SiMe <sub>3</sub> )	0,03	0,35	0,21	0,18	0,29	0,24
<sup>3</sup> J(E-H)	0,8	< 1	4,4	3,80	–	–
δ(HE)	–0,08	–	0,63	–	0,00	–
<sup>1</sup> J(E-H)	66,4	–	187,0	–	–	–
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}:						
δ(SiMe <sub>3</sub> )	2,70	6,60	3,39	7,18	3,89	7,58
<sup>1</sup> J(Si-C)	56,2	52,8	49,6	<sup>d</sup>	48,1	45,9
<sup>2</sup> J(E-C)	2,3	2,3	10,7	11,0	–	–
Δδ <sup>e</sup>		3,90		3,79		3,69
<sup>29</sup> Si{ <sup>1</sup> H}:						
δ(SiMe <sub>3</sub> )	2,29	–8,60	3,22	1,81	3,29	0,26
<sup>1</sup> J(E-Si)	13,3	8,1	25,1	33,0	–	–
Δδ <sup>e</sup>		10,89		1,41		3,03
E{ <sup>1</sup> H}:						
δ(E)	–358,1	–345,5	–235,7	–294,7	–	–
Δδ <sup>e</sup>		–12,60		59,00		

<sup>a</sup> R = SiMe<sub>3</sub>, chemische Verschiebungen [ppm], Kopplungskonstanten [Hz].

<sup>b</sup> 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.

<sup>c</sup> Lösungsmittel (L.M.): [ $\text{D}_6$ ]Benzol ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ), [ $\text{D}_8$ ]THF ( $\text{OC}_4\text{D}_8$ ).

<sup>d</sup> Als X-Teil eines Spektrums vom AA'MX-Typ nicht auswertbar.

<sup>e</sup> Verschiebungsdifferenz zwischen der protonierten und metallierten Verbindung ( $\Delta\delta = \delta\{\text{HE}(\text{SiMe}_3)_2\} - \delta\{\text{Mg}\{\text{E}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\}$ ).

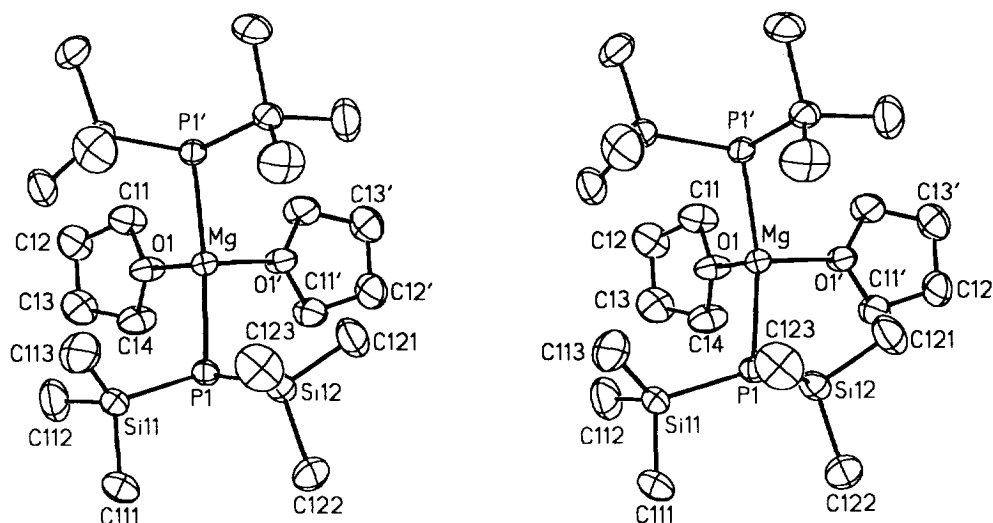


Abb. 1. Stereoskopische Darstellung des Moleküls von Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid]·2THF **1**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%, auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit wegen verzichtet. Die Beschriftung der Atome der 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( $n$ )	250,31(6)	258,9(1)      259,7(1)
E( $n$ )–Si( $n1$ )	220,94(7)	232,2(1)      232,2(1)
E( $n$ )–Si( $n2$ )	221,05(8)	232,9(1)      232,2(1)
Si( $n1$ )–C( $n11$ )	187,4(2)	187,9(4)      187,2(4)
Si( $n1$ )–C( $n12$ )	187,3(3)	187,5(4)      186,8(5)
Si( $n1$ )–C( $n13$ )	187,3(3)	185,7(4)      187,8(4)
Si( $n2$ )–C( $n21$ )	187,6(3)	187,6(4)      187,4(4)
Si( $n2$ )–C( $n22$ )	187,8(3)	188,0(4)      188,1(4)
Si( $n2$ )–C( $n23$ )	186,7(3)	186,7(4)      187,7(5)
Mg–O( $n$ )	205,5(1)	205,7(2)      205,4(2)
O( $n$ )–C( $n1$ )	144,8(2)	146,1(4)      146,2(4)
C( $n1$ )–C( $n2$ )	150,1(3)	150,1(5)      149,5(5)
C( $n2$ )–C( $n3$ )	151,6(4)	150,7(6)      149,9(6)
C( $n3$ )–C( $n4$ )	150,3(4)	150,1(5)      146,3(6)
C( $n4$ )–O( $n$ )	145,0(2)	145,9(4)      144,4(4)
(b) Bindungswinkel:		
E–Mg–E	143,62(4)	147,42(4)
Mg–E( $n$ )–Si( $n1$ )	113,44(3)	106,20(5)      116,16(4)
Mg–E( $n$ )–Si( $n2$ )	110,41(3)	101,33(4)      106,66(4)
Si( $n1$ )–E( $n$ )–Si( $n2$ )	104,82(3)	101,55(4)      102,85(4)
E( $n$ )–Mg–O1	102,11(4)	101,68(8)      99,56(8)
E( $n$ )–Mg–O2	102,61(4)	101,25(8)      102,51(7)
O–Mg–O	93,42(9)	91,74(10)
$\Sigma\text{MEM}'^a$	328,67	309,08      325,67
(c) Torsionswinkel: <sup>b</sup>		
O( $n$ )–C( $n1$ )–C( $n2$ )–C( $n3$ )	–19,6(3)	–28,7(5)      –24,7(5)
C( $n1$ )–C( $n2$ )–C( $n3$ )–C( $n4$ )	–3,0(3)	+37,6(5)      +33,8(6)
C( $n2$ )–C( $n3$ )–C( $n4$ )–O( $n$ )	+24,5(3)	–32,6(5)      –30,1(6)
C( $n3$ )–C( $n4$ )–O( $n$ )–C( $n1$ )	–37,9(3)	+14,9(4)      +14,8(5)
C( $n4$ )–O( $n$ )–C( $n1$ )–C( $n2$ )	+36,0(3)	+8,8(5)      +6,6(5)

<sup>a</sup> Winkelsumme am Phosphoratom.

<sup>b</sup> 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  $^1\text{H}$ -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  $^{15}\text{N}$ - und  $^{31}\text{P}$ -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(tri-

methylsilyl)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  $-30^\circ\text{C}$  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

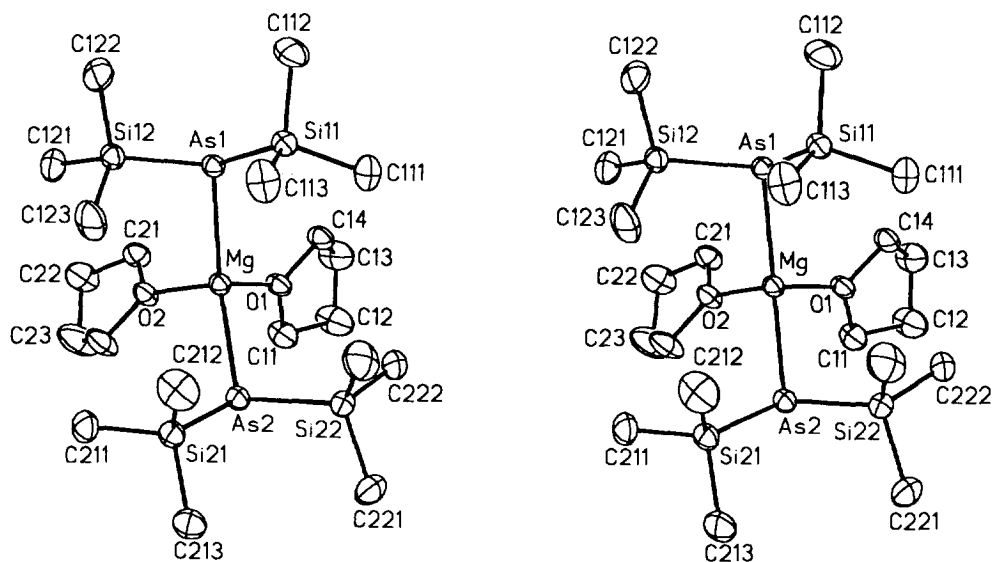


Abb. 2. Stereoskopische Darstellung des Moleküls sowie das Numerierungsschema von Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)arsanid]·2THF **2**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%, die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet. Die Beschriftung 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  $\text{Si}_2\text{P}$ -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  $\text{Me}_3\text{Si}$ -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  $-38^\circ$  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  $\text{Si}_2\text{E}$ -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  $R-E(SiMe_3)_2$  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)heptarsan (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

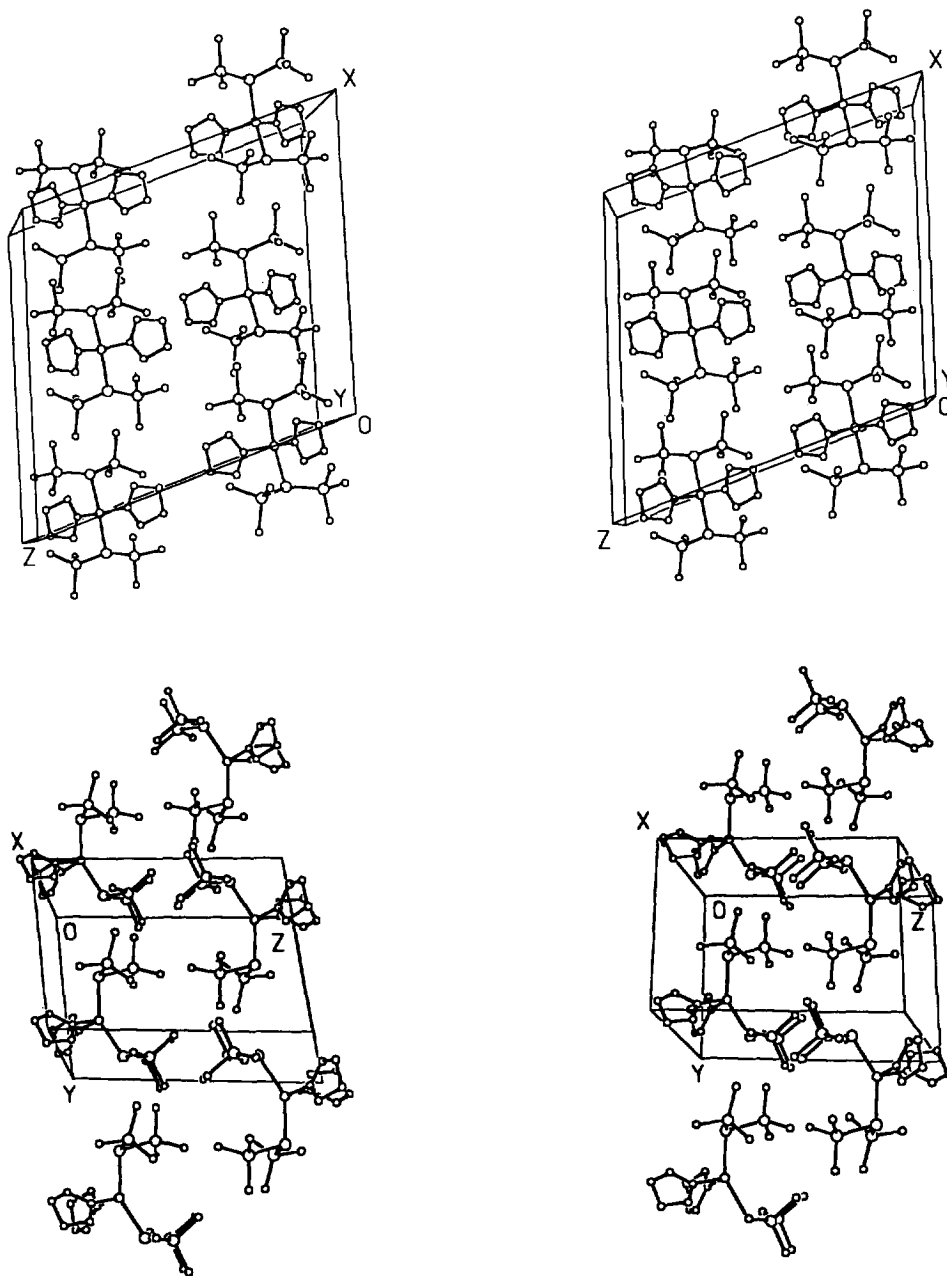


Abb. 3. Anordnung der Moleküle von Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] · 2THF **1** (oben) bzw. -arsanid] · 2THF **2** (unten) in stereoskopischer Darstellung. Die Atome wurden mit willkürlichen Radien gezeichnet, auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome wurde verzichtet.

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 Phosphor- und Arsenatome 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  $2800\text{ cm}^{-1}$  bis  $3000\text{ cm}^{-1}$  sowie  $1350\text{ cm}^{-1}$  bis  $1500\text{ cm}^{-1}$  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	<b>1</b>	<b>2</b>
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)
$\alpha$ , °	90	78,29(1)
$\beta$ , °	109,67(1)	88,02(2)
$\gamma$ , °	90	70,28(1)
Zellvolumen <i>V</i> , nm <sup>3</sup>	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	$\omega$ -Scan	$\omega$ -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 $N_o$	2904	5761
Restraints	0	0
Zahl der verf. Parameter $N_p$	236	465
$N_o/N_p$	12,3	12,4
Gütefaktor <i>s</i> (an $F^2$ ) <sup>a</sup>	1,074	1,047
wR2 (an $F^2$ ) <sup>a</sup>	0,1077	0,1020
R1 ( $I > 2\sigma(I)$ ) <sup>a</sup>	0,0381 (2461 Reflexe)	0,0391 (4855 Reflexe)
Restelektronendichte, $e\ nm^{-3}$	426/- - 388	1589/- - 951

<sup>a</sup> Definition der *R*-Werte:  $R1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$ ,  $wR2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$  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 <sup>1</sup>H-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<sup>–2</sup> 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<sup>–1</sup>): 1344w, 1301m, 1238s, 1177w, 1074w, 1024s, 829vs, 744m, 679s, 621s, 356vs, 345sh. Elementaranalyse (ber. für THF-Addukt, MgAs<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>OC<sub>16</sub>H<sub>44</sub>): 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 $\alpha$ -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 F<sup>2</sup>-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<sub>o</sub>/F<sub>c</sub>-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*:  $\vartheta_1$ ,  $\vartheta_2$ ,  $\vartheta_3$ ,  $\vartheta_2$  und  $\vartheta_1$ ; *envelope*:  $\vartheta_1$ ,  $-\vartheta_2$ ,  $0$ ,  $\vartheta_2$  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.