

Die Kristallstrukturen von Tetraphenylphosphonium-octahalogenodiarsenat(III) und -diantimonat(III) mit Acetonitril, $(PPh_4)_2[E_2X_8] \cdot CH_3CN$ ($E = As, Sb; X = Cl, Br$)

The Crystal Structures of Tetraphenylphosphonium Octahalogenodiarsenate(III) and Diantimonate(III) with Acetonitrile, $(PPh_4)_2[E_2X_8] \cdot CH_3CN$ ($E = As, Sb; X = Cl, Br$)

Wolfgang Czado, Susanne Rabe,
Ulrich Müller*

Fachbereich Biologie/Chemie,
Universität Gh Kassel, D-34109 Kassel

Z. Naturforsch. **54b**, 288–290 (1999);
eingegangen am 4. August 1998

Octachlorodiarsenate(III), Octachlorodiantimonate(III), Octabromodiarsenate(III),
Crystal Structure

$(PPh_4)_2[As_2Cl_8] \cdot CH_3CN$ was obtained from PPh_4Cl and S_2Cl_2 with As or As_4S_4 or $AsCl_3$ in acetonitrile. PPh_4Cl , S_2Cl_2 and Sb_2S_3 yielded $(PPh_4)[Sb_2Cl_8] \cdot CH_3CN$. PPh_4Br and $AsBr_3$ gave $(PPh_4)_2[Sb_2Br_8] \cdot CH_3CN$. $AsCl_2OPh$ (from $AsCl_3$ and $NaOPh$) reacted with Ph_4Br in acetonitrile in the presence of Na_2Se , selenium, and HCl , affording $(PPh_4)_2[As_2Br_4.2Cl_{3.8}] \cdot CH_3CN$. According to their X-ray crystal structure determinations, all products are isotypic (space group $C2/c$, $Z=4$). The centrosymmetric anions consist of two ψ octahedra sharing an edge. In the $[As_2Br_4.2Cl_{3.8}]^{2-}$ ion the bridging positions are taken solely by bromine atoms, whereas Br and Cl atoms occupy the other halogen positions randomly.

Octahalogeno-diarsenate(III) und -diantimonate(III) $[As_2X_8]^{2-}$ und $[Sb_2X_8]^{2-}$ können je nach Kation verschiedene Strukturen haben [1–7]. Sie entstehen in Lösung leicht aus ionischen Chloriden bzw. Bromiden durch Addition an AsX_3 oder SbX_3 ($X = Cl, Br$), bilden sich mitunter aber auch als Nebenprodukte bei anderen Reaktionen. Bei Versuchen, Selenoarsenate herzustellen [8], haben wir aus PPh_4Br und $AsBr_3$ im Beisein von K_2Se_4 (Molverhältnis 1:1:1) in Acetonitril $(PPh_4)_2[As_2Br_8] \cdot CH_3CN$ erhalten. Aus Cl_2AsOPh (hergestellt aus $AsCl_3$ und $NaOPh$) und PPh_4Se_5

(aus PPh_4Br , Na_2Se und Se) hatten wir $PPh_4[SeAsSe_5]$ erhalten [8]; aus dem gleichen Ansatz haben wir beim Durchleiten von Chlorwasserstoff $(PPh_4)_2[As_2Br_4.2Cl_{3.8}] \cdot CH_3CN$ gewonnen. Bei Untersuchungen mit Dischwefeldichlorid entstand mehrmals $(PPh_4)_2[As_2Cl_8] \cdot CH_3CN$, und zwar bei Reaktionen von PPh_4Cl in Acetonitril mit $AsCl_3$ ($+S_2Cl_2$), mit $Arsen + S_2Cl_2$ und mit $As_4S_4 + S_2Cl_2$. Aus PPh_4Cl , Sb_2S_3 und S_2Cl_2 entstand $(PPh_4)_2[Sb_2Cl_8] \cdot CH_3CN$.

Die Kristallstrukturen der vier Produkte sind isotyp (Tab. I). In allen Fällen haben die Anionen die in Abb. 1 gezeigte, zentrosymmetrische Struktur, wie sie auch schon bei den entsprechenden solvensfreien Tetraphenylphosphoniumsalzen gefunden wurde [5, 7], ebenso mit den Kationen N-Methylanilinium [6] und Tetrapropylammonium [3, 7]. Beim $[As_2Br_4.2Cl_{3.8}]^{2-}$ -Ion werden die Lagen der Brückenatome ausschließlich von Bromatomen eingenommen, während sich auf den terminalen Positionen statistisch Chlor- und Bromatome befinden, mit einem höheren Chloranteil in der apikalen Position. Die Brückenbindungen sind verschieden lang (Tab. II), was schon bei den bekannten Beispielen beobachtet wurde, wenn auch nicht immer. Die PPh_4^+ -Ionen sind in Richtung b zu Säulen gestapelt, wie dies häufig bei Tetraphenylphosphonium-Salzen beobachtet wird [9]. Anders als bei Packungen mit oktaedrischen oder quadratisch-pyramidalen Anionen befinden sich die Säulen jedoch nicht auf den kristallographischen Drehachsen, sondern entlang der 2_1 -Schraubenachsen, mit entsprechenden Abweichungen von der Idealpackung. Die Acetonitril-Moleküle befinden sich auf den kristallographischen zweizähligen Drehachsen, ihre H-Atome müssen deshalb fehlgeordnet sein.

Experimentelles

Die Versuche wurden in getrocknetem Acetonitril in trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt. PPh_4Cl und PPh_4Br wurden i. Vak. 20 h lang bei 100 °C getrocknet.

$(PPh_4)_2[As_2Cl_8] \cdot CH_3CN$

1. 3 mmol PPh_4Cl und 3 mmol $AsCl_3$ wurden zusammen mit 6 mmol S_2Cl_2 in 50 ml Acetonitril gelöst. Aus der gelben Lösung kristallisierten 2,2 mmol $(PPh_4)_2[As_2Cl_8] \cdot CH_3CN$ (Ausbeute 72%). Das S_2Cl_2 hat vermutlich keinen Einfluss auf die Reaktion.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. U. Müller.



Tab. I. Kristalldaten und Angaben zu den Strukturbestimmungen.

	(PPh ₄) ₂ [As ₂ Cl ₈]·CH ₃ CN	(PPh ₄) ₂ [As ₂ Br _{4,2} Cl _{3,8}]·CH ₃ CN	(PPh ₄) ₂ [As ₂ Br ₈]·CH ₃ CN	(PPh ₄) ₂ [Sb ₂ Cl ₈]·CH ₃ CN
<i>a</i> [pm]	2201,0(4)	2207,1(3)	2203(1)	2186,3(7)
<i>b</i> [pm]	1357,2(2)	1356,1(1)	1392,2(3)	1346,5(3)
<i>c</i> [pm]	1869,1(4)	1887,6(2)	1918(1)	1897,2(9)
β [°]	112,73(2)	112,42(1)	112,64(3)	112,21(3)
<i>V</i> /(10 ⁶ pm ³)	5150(2)	5222(1)	5430(5)	5171(3)
<i>Z</i>	4	4	4	4
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>
Meßtemperatur [°C]	-80	-80	28	-80
Meßbereich θ [°]	1,8...25	2...23	2...24	2,4...22
Reflexe gemessen	5291	4412	4867	3965
symmetrieunabhängig	4551	3632	4245	3847
<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	3120	2792	3021	2123
<i>R1</i>	0,040	0,029	0,042	0,036
<i>wR2</i>	0,110	0,068	0,088	0,088
Hinterlegungs-Nr.	CSD-410011	CSD-410012	CSD-410013	CSD-410014

Weitere Einzelheiten sind beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt. (e-mail crysdata@fiz-karlsruhe.de). Sie können dort unter Angabe der CSD-Nummern angefordert werden.

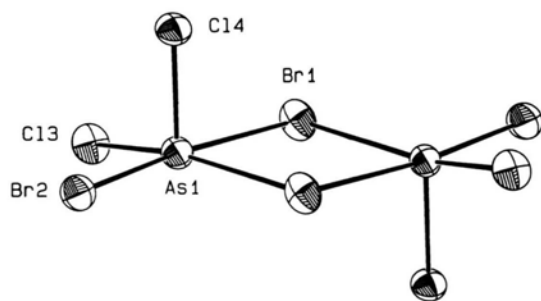


Abb. 1. Ansicht des [As₂Br_{4,2}Cl_{3,8}]²⁻-Ions mit Ellipsoiden der thermischen Schwingung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Besetzungswahrscheinlichkeiten der Positionen Br2, Cl3 und Cl4 mit Brom bzw. Chlor siehe Tab. III. Die Ionen [As₂Cl₈]²⁻, [As₂Br₈]²⁻ und [Sb₂Cl₈]²⁻ sind gleichartig gebaut.

Tab. II. Bindungslängen in den [E₂X₈]²⁻-Ionen. Bei As₂Br_{4,2}Cl_{3,8}²⁻ gilt die jeweils erste Zahl für As-Br, die zweite für As-Cl.

	As ₂ Cl ₈ ²⁻	As ₂ Br _{4,2} Cl _{3,8} ²⁻	As ₂ Br ₈ ²⁻	Sb ₂ Cl ₈ ²⁻
As-X1	263,9(1)	284,0(1)	284,3(1)	278,1(2)
As-X1'	304,2(1)	306,7(1)	305,4(1)	301,5(2)
As-X2	233,3(1)	248,4(4); 236(2)	249,2(1)	248,8(2)
As-X3	224,4(1)	248(2); 220(1)	242,5(1)	243,8(2)
As-X4	220,2(1)	240(2); 219(1)	236,3(1)	237,9(2)

2. In einer Lösung von 3 mmol PPh₄Cl und 6 mmol S₂Cl₂ wurden 3 mmol Arsen aufgeschlamm. Nach 24 h Rühren bei R. T. wurde noch 11 h bei 50 °C gerührt. 0,18 g eines Rückstands wurden abgefrittet. Aus der Lösung kristallisierten 0,9 mmol (PPh₄)₂[As₂Cl₈]·CH₃CN, die abgefrittet wurden (Ausbeute 31%). Nach-

Tab. III. Atomkoordinaten der Schweratome (S. O. F. = Besetzungswahrscheinlichkeit).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	S. O. F.
(PPh ₄) ₂ [As ₂ Cl ₈]·CH ₃ CN				
As	0,06376(2)	0,62107(3)	0,03200(2)	
Cl(1)	-0,04645(6)	0,5771(1)	0,04958(7)	
Cl(2)	0,16229(5)	0,6475(1)	0,01556(7)	
Cl(3)	0,08241(6)	0,74841(1)	0,11436(6)	
Cl(4)	0,00655(5)	0,70528(1)	-0,07331(6)	
P	0,27670(5)	0,35800(7)	-0,15956(5)	
(PPh ₄) ₂ [As ₂ Br _{4,2} Cl _{3,8}]·CH ₃ CN				
As	0,0819(2)	0,62284(3)	0,03253(2)	1,0
Br(1)	-0,04974(2)	0,57488(4)	0,05201(2)	0,99(2)
Br(2)	0,1747(2)	0,6471(4)	0,0186(2)	0,655(3)
Br(3)	0,0879(12)	0,762(2)	0,1236(10)	0,281(3)
Br(4)	0,0069(7)	0,715(3)	-0,0808(15)	0,167(3)
Cl(2)	0,1641(9)	0,648(2)	0,0082(12)	0,345(3)
Cl(3)	0,0872(11)	0,7485(15)	0,1120(10)	0,719(3)
Cl(4)	0,0107(8)	0,7079(12)	-0,0694(6)	0,833(3)
P	0,27758(5)	0,36320(8)	-0,15827(6)	1,0
(PPh ₄) ₂ [As ₂ Br ₈]·CH ₃ CN				
As	0,06867(3)	0,62351(4)	0,02879(3)	
Br(1)	-0,04718(3)	0,57067(5)	0,05114(4)	
Br(2)	0,17439(3)	0,64627(5)	0,01193(4)	
Br(3)	0,8990(4)	0,75533(5)	0,11767(4)	
Br(4)	0,00563(3)	0,71217(5)	0,08007(3)	
P	0,27993(7)	0,3700(1)	-0,15282(8)	
(PPh ₄) ₂ [Sb ₂ Cl ₈]·CH ₃ CN				
Sb	0,07251(2)	0,61353(3)	0,03750(2)	
Cl(1)	-0,04606(6)	0,5753(1)	0,05476(8)	
Cl(2)	0,17267(6)	0,6508(1)	0,00988(8)	
Cl(3)	0,09045(6)	0,7588(1)	0,11957(7)	
Cl(4)	0,00762(6)	0,7046(1)	-0,07291(6)	
P	0,27704(5)	0,3633(1)	-0,15642(6)	

folgende Kristallisationsfraktionen bestanden aus 4,5-Dichlor-1,2,3-Dithiazoliumchlorid [10, 11], $\text{PPh}_4[\text{Cl}_2\text{H}]$ [12], wenig Schwefel und weiterem $(\text{PPh}_4)_2[\text{As}_2\text{Cl}_8] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$; sie wurden röntgenographisch durch ihre Gitterparameter und Raumgruppen identifiziert.

$(\text{PPh}_4)_2[\text{As}_2\text{Br}_{4,2}\text{Cl}_{3,8}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

Wie zur Synthese von $\text{PPh}_4[\text{SeAsSe}_5]$ [8] wurde zunächst gelöstes Cl_2AsOPh erzeugt aus 1,32 mmol AsCl_3 und 1,32 mmol NaOPh in 20 ml CH_3CN . Dazu wurde eine Lösung von $(\text{PPh}_4)_2\text{Se}_5$ (hergestellt aus 5,3 mmol Se, 1,33 mmol Na_2Se und 2,66 mmol PPh_4Br) in 40 ml CH_3CN gegeben. Dann wurde 1 h lang trockener Chlorwasserstoff durchgeleitet. Nach Einengen auf 40 ml und Stehenlassen bei -20°C wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde auf 30 ml eingengt, daraus kristallisierten bei -20° 0,15 mmol $(\text{PPh}_4)_2[\text{As}_2\text{Br}_{4,2}\text{Cl}_{3,8}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Ausbeute 11%).

$(\text{PPh}_4)_2[\text{Sb}_2\text{Cl}_8] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

Eine Aufschlammung von 3 mmol Sb_2S_3 in einer Lösung von 3 mmol PPh_4Cl und 6 mmol S_2Cl_2 in Acetonitril wurde 20 h bei R.T. und 1 h unter Rückfluß gerührt. Nicht umgesetztes Sb_2S_3 wurde abfiltriert, aus dem Filtrat kristallisierten 2,6 mmol $(\text{PPh}_4)_2[\text{Sb}_2\text{Cl}_8] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Ausbeute 86%).

Die Röntgenstrukturbestimmungen wurden mit Meßdaten eines Vierkreisdiffraktometers Enraf-Nonius CAD-4 durchgeführt. Empirische Absorptionskorrektur. Rechenprogramme SHELXS-86 und SHELXL-97 [13] sowie ZORTEP [14]. Weitere Angaben siehe Tab. I sowie bei den hinterlegten Daten. Bei $(\text{PPh}_4)_2[\text{As}_2\text{Br}_{4,2}\text{Cl}_{3,8}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ wurde mit gespaltenen Lagen für die statistisch besetzten Lagen X1, X2 und X3 gerechnet.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für seine Unterstützung.

-
- [1] S. K. Porter, R. A. Jacobsen, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1356.
 [2] P. W. Dettaren, R. A. Jacobsen, *Cryst. Struct. Commun.* **5**, 31 (1976).
 [3] U. Ensinger, W. Schwarz, A. Schmidt, *Z. Naturforsch.* **37b**, 1584 (1982) und **38b**, 149 (1983).
 [4] M. G. B. Drew, P. P. K. Claire, G. R. Willey, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 215.
 [5] A. Mohammed, U. Müller, *Acta Crystallogr.* **C41**, 329 (1985); *Z. Naturforsch.* **40b**, 562 (1985).
 [6] J. Kaub, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **39b**, 1252 und 1257 (1984).
 [7] W. S. Sheldrick, C. Horn, *Z. Naturforsch.* **44b**, 405 (1989).
 [8] W. Czado, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **624**, 239 (1998).
 [9] U. Müller, *Acta Crystallogr.* **B36**, 1075 (1980).
 [10] R. Appel, H. Janssen, M. Siray, F. Knoch, *Chem. Ber.* **118**, 1632 (1985).
 [11] S. Rabe, U. Müller, *Z. Kristallogr. NCS*, im Druck.
 [12] U. Müller, H.-D. Dörner, *Z. Naturforsch.* **37b**, 198 (1982).
 [13] G. M. Sheldrick, SHELXS-86 und SHELXL-97, Rechenprogramme zur Kristallstrukturbestimmung. Univ. Göttingen (1986, 1997).
 [14] L. Zsoltay, Version für PC-Rechner des Programms ORTEP (C. K. Johnson). Universität Heidelberg (1987).