

Die Kristallstrukturen von Ph_3AsCl_2 und $\beta\text{-Ph}_3\text{AsBr}_2$

Crystal Structures of Ph_3AsCl_2 and $\beta\text{-Ph}_3\text{AsBr}_2$

Bernhard Neumüller, Soheila Chitsaz und Kurt Dehnicke

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke. Fax: (+049) 6421 2828917

Z. Naturforsch. **54b**, 1611–1614 (1999); eingegangen am 23. August 1999

Arsenic, Triphenylarsenic Dichloride, Triphenylarsenic Dibromide, Crystal Structure

Colourless single crystals of Ph_3AsCl_2 as well as of $\beta\text{-Ph}_3\text{AsBr}_2$ were obtained from acetonitrile solutions and were suitable for X-ray structure determinations.

Ph_3AsCl_2 : Space group $\text{P}2_12_12_1$, $Z = 4$, lattice dimensions at -90°C : $a = 1247.9(2)$, $b = 1267.5(1)$, $c = 1033.4(1)$ pm, $R_1 = 0.0484$.

$\beta\text{-Ph}_3\text{AsBr}_2$: Space group $\text{P}\bar{1}$, $Z = 4$, lattice dimensions at -80°C : $a = 949.1(1)$, $b = 1189.7(1)$, $c = 1693.7(2)$ pm, $\alpha = 98.32(1)^\circ$, $\beta = 103.64(1)^\circ$, $\gamma = 109.44(1)^\circ$, $R_1 = 0.0628$. The structures consist of Ph_3AsX_2 molecules ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) with trigonal-bipyramidal coordination of the arsenic atom with the halogen atoms in the axial positions.

Während die Kristallstruktur von Ph_3AsCl_2 bisher nicht bekannt ist, wurde die Struktur von Ph_3AsBr_2 anhand von Einkristallen aus Diethylether in der orthorhombischen Raumgruppe $\text{P}2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle ermittelt [1]. Wir bezeichnen diese Kristallform hier als α -Form. Wir fanden nun, daß Einkristalle von Ph_3AsBr_2 aus Acetonitril-Lösung in der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisieren. Wir bezeichnen diese Modifikation fortan als $\beta\text{-Ph}_3\text{AsBr}_2$. Ihre röntgenographische Dichte ist mit $1,820 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ etwas größer als die der α -Form ($1,784 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [1]), so daß die β -Form die thermodynamisch stabilere Kristallform sein dürfte. Dagegen kristallisiert Ph_3AsCl_2 aus Acetonitril in der α -Form von Ph_3AsBr_2 entsprechenden orthorhombischen Raumgruppe $\text{P}2_12_12_1$ mit $Z = 4$.

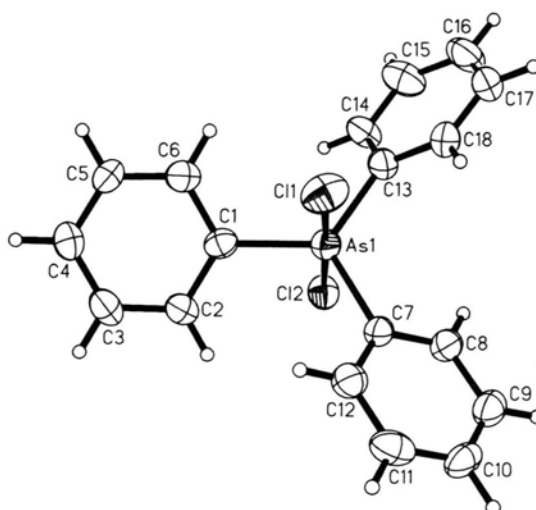


Abb. 1. Molekülstruktur von Ph_3AsCl_2 . Thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei -90°C .

Die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturösungen von Ph_3AsCl_2 und $\beta\text{-Ph}_3\text{AsBr}_2$ enthält Tab. I, die Bindungslängen und -winkel sind zusammen mit den Daten für $\alpha\text{-Ph}_3\text{AsBr}_2$ [1] in Tab. II zusammengestellt.* Zwei Zahlenwerte der von den Autoren [1] angegebenen Daten der Bindungslängen und -winkel sind falsch. Wir haben diese Werte unter Zugrundelegung der angegebenen Atomkoordinaten [1] korrigiert. Es handelt sich um den Abstand $\text{As}-\text{Br}(2)$, der anstelle von $244,1(5)$ pm $254,1(5)$ pm beträgt, und um den Bindungswinkel $\text{Br}(1)-\text{As}-\text{Br}(2)$, der anstelle von $119,1(2)^\circ$ $179,1(2)^\circ$ beträgt. Tab. II enthält die korrigierten Daten.

In den Abbildungen 1 und 2 sind die Molekülstrukturen von Ph_3AsCl_2 und $\beta\text{-Ph}_3\text{AsBr}_2$ wiedergegeben. Die Elementarzelle von $\beta\text{-Ph}_3\text{AsBr}_2$ enthält zwei symmetrieunabhängige Moleküle, die sich nur sehr wenig voneinander unterscheiden (Tab. II). Auch die Unterschiede zwischen α - und

* Die kristallographischen Daten (ohne Struktur Faktoren) wurden als „supplementary publication no. CCDC-136020 (1) und CCDC-136021 (2)“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk), Großbritannien, angefordert werden.



Tab. I. Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen.

	Ph ₃ AsCl ₂ (1)	β-Ph ₃ AsBr ₂ (2)
Gitterkonstanten	$a = 1247,9(2)$ $b = 1267,5(1)$ $c = 1033,4(1)$ pm	$a = 949,1(1)$ $b = 1189,7(1)$ $c = 1693,7(2)$ pm; $\alpha = 98,32(1)$ $\beta = 103,64(1)$ $\gamma = 109,44(1)^\circ$
Zellvolumen	$1634,5(4) \cdot 10^6$ pm ³	$1701,2(3) \cdot 10^6$ pm ³
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	Z = 4	Z = 4
Dichte (berechnet)	1,532 g·cm ⁻³	1,82 g·cm ⁻³
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch; P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	triklin; P $\bar{1}$
Meßgerät	CAD4 (Enraf-Nonius)	IPDS-System (Stoe)
Strahlung	MoK α (Graphit-Monochromator)	MoK α (Graphit-Monochromator)
Meßtemperatur	-90 °C	-80 °C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25	8000
Meßbereich, Abtastungsmodus	$4,6^\circ < 2\theta < 50,0^\circ$, ω -scan	$2\theta_{\max} = 51,75^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	3329	15972
Zahl der unabhängigen Reflexe	2844 [$R_{\text{int}} = 0,0488$]	6132 [$R_{\text{int}} = 0,0772$]
Zahl der beobachteten Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	2351	4186
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, empirische Absorptionskorrektur, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 24,0$ cm ⁻¹	Lorentz- und Polarisationsfaktor, numerische Absorptionskorrektur, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 66,9$ cm ⁻¹
Bemerkungen	Die Lagen der H-Atome wurden für eine ideale Position berechnet und mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert.	
Strukturaufklärung	Es wurden die Koordinaten der isotypen Br-Verbindung verwendet.	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrix gegen F ₂	
Anzahl der Parameter	191	380
Verwendete Rechenprogramme	SHELXL-97 [4]; SHELXTL [4]; PLATON-98 [6]	SHELXTL-Plus [5]; SHELXL-97 [4]; PLATON-98 [6]; SHELXTL [4]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C	
$R_1 = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0,0484	0,0628
wR_2 (alle Daten)	0,1395	0,1743

β-Form sind nur gering. Sowohl das Bromid wie auch das Chlorid haben Molekülstrukturen, in denen die Arsenatome trigonal-bipyramidal von den Phenylgruppen in den Äquatorialpositionen und von den Halogenatomen in den Axialpositionen koordiniert sind. In beiden kristallographischen Formen von Ph₃AsBr₂ sind ebenso wie in Ph₃AsCl₂ die Halogen-Arsen-Halogen-Bindungsachsen nahezu linear und die As-Halogen-Abstände jeweils nur marginal voneinander verschieden. In allen drei Fällen sind auch die Phenylgruppen propellerartig und jeweils gleichsinnig verdreht. Ihre Verdrillungswinkel gegen die Ebenen der drei ipso-C-Atome sind in Tab. II aufgeführt. Sie sind in allen Individuen voneinander verschie-

den, was im wesentlichen durch die Packungsverhältnisse bedingt ist.

Neben der hier beschriebenen Struktur von Ph₃AsCl₂ sind in der Literatur nur zwei weitere Strukturen von Triorgano-Arsendichloriden genannt, nämlich Me₃AsCl₂ [2] und das Cyclohexyl-Derivat (C₆H₁₁)₃AsCl₂ [3]. In der Methylverbindung sind die As-Cl-Abstände zwar gleich, aber ihre Bindungslängen mit 245(4) pm auffallend groß. Wegen der Symmetrie der Raumgruppe P6₃/mmc läßt sich die Frage einer möglichen ionischen Struktur [Me₃AsCl]⁺Cl⁻ in diesem Fall nicht entscheiden. Dagegen ist die ionische Struktur im Bromid, [Me₃AsBr]⁺Br⁻ [2], (Raumgruppe P6₃/mc) unzweifelhaft. Auch in der Struktur des Cyc-

Tab. II. Ausgewählte Bindungslängen/pm und -winkel/ $^{\circ}$ in Ph_3AsCl_2 und in $\beta\text{-Ph}_3\text{AsBr}_2$ im Vergleich mit $\alpha\text{-Ph}_3\text{AsBr}_2$ [1] (X = Cl, Br).

	Ph_3AsCl_2	$\alpha\text{-Ph}_3\text{AsBr}_2$ [1]	$\beta\text{-Ph}_3\text{AsBr}_2$
As(1)–X(1)	235,7(2)	255,2(5)	254,4(1)
As(1)–X(2)	236,5(2)	254,1(5)*	255,0(1)
As(2)–Br(3)			254,1(1)
As(2)–Br(4)			252,8(1)
As(1)–C(1)	190,2(7)	188(2)	191,4(8)
As(1)–C(2)	190,6(6)	194(2)	192(1)
As(1)–C(3)	191,3(7)	192(2)	193,5(8)
As(2)–C(4)			192,1(9)
As(2)–C(5)			194(1)
As(2)–C(6)			193,7(9)
X(1)–As(1)–X(2)	177,57(7)	179,1(2)*	176,59(5)
Br(3)–As(2)–Br(4)			172,92(6)
X(1)–As(1)–C(1)	89,2(2)	90,5(8)	88,0(3)
X(1)–As(1)–C(2)	89,7(2)	90,4(6)	89,6(3)
X(1)–As(1)–C(3)	91,4(2)	92,0(8)	91,8(3)
X(2)–As(1)–C(1)	89,2(2)	89,2(8)	88,9(3)
X(2)–As(1)–C(2)	89,6(2)	89,0(6)	90,9(3)
X(2)–As(1)–C(3)	91,0(2)	88,9(8)	91,0(3)
Br(3)–As(2)–C(4)			88,7(3)
Br(3)–As(2)–C(5)			87,3(3)
Br(3)–As(2)–C(6)			92,6(3)
Br(4)–As(2)–C(4)			88,5(3)
Br(4)–As(2)–C(5)			89,3(3)
Br(4)–As(2)–C(6)			94,4(3)
C(1)–As(1)–C(2)	120,3(3)		123,1(4)
C(1)–As(1)–C(3)	122,6(3)		120,6(4)
C(2)–As(1)–C(3)	117,1(3)		116,2(4)
C(4)–As(2)–C(5)			127,8(4)
C(4)–As(2)–C(6)			114,7(4)
C(5)–As(2)–C(6)			117,5(4)
Anstellwinkel/ $^{\circ}$ der Phenylringe gegen die Ebenen der ipso-C-Atome			
	C(1)–C(6) 28	C(1)–C(6) 27	C(1)–C(15) 16
	C(7)–C(12) 30	C(7)–C(12) 30	C(2)–C(25) 29
	C(13)–C(18) 44	C(13)–C(18) 36	C(3)–C(35) 39
			C(4)–C(45) 28
			C(5)–C(55) 26
			C(6)–C(65) 44

* Korrigierte Daten.

lohexyl-Derivats (C_6H_{11}) $_3\text{AsCl}_2$ [3] deutet sich die Ausbildung von ionischen Bindungsanteilen anhand der verschiedenen langen As–Cl-Bindungen von 249,57(7) und 230,29(7) pm an [3]. Dagegen sind die beiden As–Cl-Abstände in Ph_3AsCl_2 mit 236,5(2) und 235,7(2) pm nur marginal verschie-

den, so daß in dieser Verbindung die ungestörte Molekülstruktur realisiert ist.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige finanzielle Unterstützung.

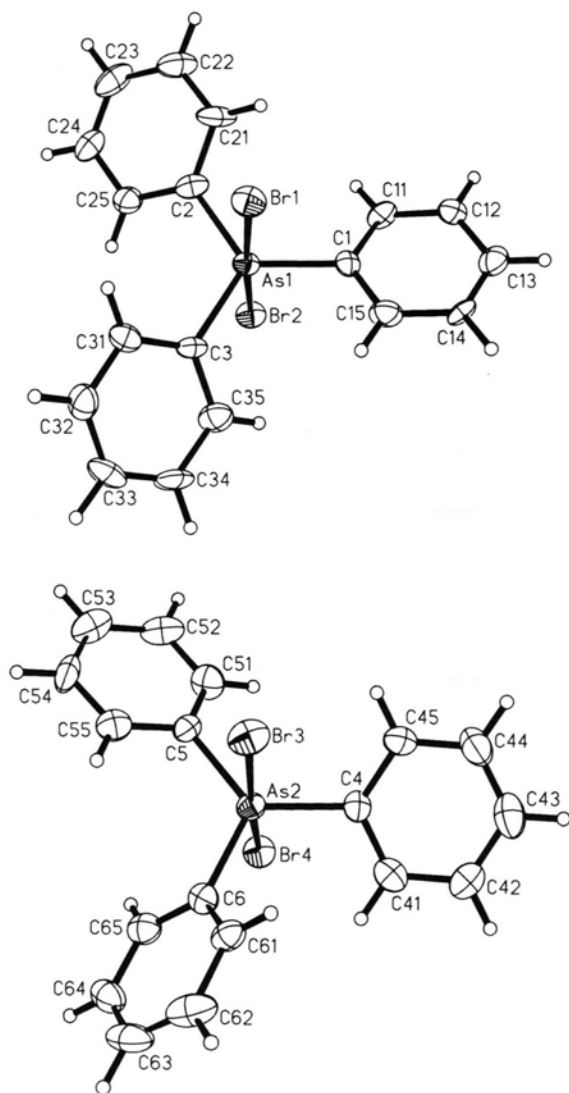


Abb. 2. Molekülstrukturen der beiden symmetrieunabhängigen Individuen von β - Ph_3AsBr_2 . Thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei -80°C .

- [1] N. Bricklebank, S. M. Godfrey, H. P. Lane, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, J.-M. Moreno, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3873.
 [2] M. B. Hursthouse, I. A. Steer, *J. Organomet. Chem.* **27**, C11 (1971).
 [3] S. Pascu, L. Silaghi-Dumitrescu, A. J. Blake, W.-S. Li, I. Haiduc, D. B. Sowerby, *Acta Crystallogr.* **C54**, 219 (1998).
 [4] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen (1997);

- SHELXTL, Release 5.03 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison (WI), USA (1995).
 [5] G. M. Sheldrick, SHELXTL-Plus, Release 4.2 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison (WI), USA (1990).
 [6] A. L. Spek, PLATON-98, Crystallographic Program System, University of Utrecht (1998).