

Cyclische Bis(amino)-arsa-, -stiba-, bismachloride und ein spezielles Tris(amino)bismutan

M. VEITH* und B. BERTSCH

Saarbrücken, Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes

Inhaltsübersicht. In den Trichloriden von Arsen, Antimon und Bismut lassen sich jeweils zwei Chloratome durch den Liganden $-\text{N}(\text{tBu})-\text{SiMe}_2-\text{N}(\text{tBu})-$ austauschen, wodurch viergliedrige Ringe (SiN_2El) entstehen. Sowohl in Lösung (temperatur- und konzentrationsabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Spektren) als auch im Festkörper (Röntgenstrukturanalysen) besitzen die Verbindungen **3** ($\text{El} = \text{As}$), **4** ($\text{El} = \text{Sb}$) bzw. **5** ($\text{El} = \text{Bi}$) unterschiedliche Assoziationsgrade bzw. Strukturen. Das Arsenderivat **3** kristallisiert monoklin, in der Raumgruppe $\text{P}2_1/c$ mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle ($a = 920,0(6)$, $b = 1462,9(9)$, $c = 1240,8(7)$ pm, $\beta = 105,8(1)^\circ$), das Antimon- und Bismutderivat **4** und **5** sind isotyp und isostrukturell und kristallisieren ortho-rhombisch (Raumgruppe Pnma , $Z = 4$; Gitterkonstanten für **4**: $a = 1140,2(8)$, $b = 1095,7(7)$, $c = 1328,7(9)$ pm; für **5**: $a = 1105,1(5)$, $b = 1123,3(5)$, $c = 1340,0(8)$ pm). Während die Kristallstruktur von **3** im wesentlichen aus isolierten Molekülen besteht, die eine schwache Tendenz zu paarweiser Assoziation besitzen ($\text{As}-\text{Cl}\cdots\text{As}$ Brücken, $\text{As}-\text{Cl} = 234,5(1)$, $\text{Cl}\cdots\text{As} = 442,3(1)$ pm), sind die Moleküle in den Kristallen von **4** und **5** eindimensional verkettet. Die zu den SbN_2Si - bzw. BiN_2Si -Ringern nahezu senkrecht stehenden Chlorsubstituenten treten mit Nachbarmolekülen derart in Wechselwirkung, daß jedes Sb- und Bi-Atom vierfach koordiniert wird und eine unendliche $\text{El}-\text{Cl}\cdots\text{El}-\text{Cl}$ -Kette entsteht, die an den Chloratomen gewinkelt ist (**4**): $143,5^\circ$, (**5**): $145,7^\circ$. Die verbrückende Rolle des Chloratoms ist bei der Bi-Verbindung stärker ausgeprägt als bei der Sb-Verbindung ($\text{Sb}-\text{Cl} = 247,2(3)$, $\text{Cl}\cdots\text{Sb} = 352,1(3)$ pm; $\text{Bi}-\text{Cl} = 274,8(4)$, $\text{Cl}\cdots\text{Bi} = 304,7(4)$ pm). Als Nebenprodukt kann bei der Darstellung von **5**, eine Verbindung **6** erhalten werden, die nur Stickstoffatome am Bismut gebunden hat: $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{tBu})_2)_2\text{Bi}-\text{N}(\text{tBu})-\text{SiMe}_2-(\text{tBu})\text{N}-\text{Bi}(\text{N}(\text{tBu})_2)_2\text{SiMe}_3$. Diese Verbindung **6** kristallisiert monoklin ($\text{P}2_1/c$, $a = 1474,2(3)$, $b = 1477,6(3)$, $c = 1997,7(6)$ pm, $\beta = 94,68(8)^\circ$). Die Abweichung von der C_2 -Symmetrie bei **6** (die zweizählige Achse verläuft durch die mittlere SiMe_2 -Gruppe) ist nur unbedeutend. Die Bi-N-Bindungslängen innerhalb der SiN_2Bi -Ringe ($\text{Bi}-\text{N}$ (Mittel) = $216,5(5)$ pm) sind kürzer als die außerhalb ($\text{Bi}-\text{N}$ (Mittel) = $220,45(5)$ pm).

Cyclic Bis(amino)-Arsa-, -Stiba-, -Bismachlorides and a Special Tris(amino)bismutane

Abstract. In the trichlorides of arsenic, antimony, and bismut two of the chlorine atoms have been substituted by the ligand $-\text{N}(\text{tBu})-\text{SiMe}_2-(\text{tBu})\text{N}-$ yielding four membered cycles (SiN_2El). The kind of association and the structures of the compounds **3** ($\text{El} = \text{As}$), **4** ($\text{El} = \text{Sb}$), and **5** ($\text{El} = \text{Bi}$) are different in solution as well as in the solid state as found by $^1\text{H-NMR}$ spectra (temperature and concentration dependancy) and by X-ray structure analyses. The arsenic compound **3** crystallizes in the monoclinic lattice, space group $\text{P}2_1/c$, with 4 molecules within the unit cell ($a = 920.0(6)$, $b = 1462.9(9)$, $c = 1240.8(7)$ pm, $\beta = 105.8(1)^\circ$), the antimony and bismut derivatives **4** and **5** are isotypic and isostructural and crystallize in the ortho-rhombic system (space group Pnma , $Z = 4$;

*) jeweils Korrespondenzautor

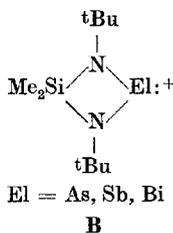
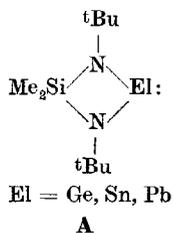
lattice constants for **4**: $a = 1140.2(8)$, $b = 1095.7(7)$, $c = 1328.7(9)$ pm; for **5**: $a = 1105.1(5)$, $b = 1123.3(5)$, $c = 1340.0(8)$ pm). While the crystal structure of **3** contains isolated molecules, which tend weakly to associate to dimers via As—Cl \cdots As bridges (As—Cl = 234.5(1), Cl \cdots As = 442.3(1) pm), the structures of **4** and **5** are filled up with one dimensionally catenated molecules. The chlorine substituents, which are almost perpendicular to the SbN₂Si and BiN₂Si cycles, interact with neighbouring molecules in such a way that each Sb and Bi atom becomes four coordinated. An infinite El—Cl \cdots El—Cl chain results from these interactions with angles 143.5° (**4**) and 145.7° (**5**) at the chlorine atoms. The bridging capacity of the chlorine atom is stronger in the Bi-compound compared to the Sb-molecule (Sb—Cl = 247.2(3), Cl \cdots Sb = 352.1(3) pm; Bi—Cl = 274.8(4), Cl \cdots Bi = 304.7(4) pm). As a minor product in the synthesis of **5** a compound **6** may be obtained which has exclusively nitrogen atoms bonded to the bismut:

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Bi}-\text{N}(\text{N}^t\text{Bu})-\text{SiMe}_2-(\text{N}^t\text{Bu})\text{N}-\text{Bi}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{SiMe}_2$.

The compound **6** crystallizes in a monoclinic lattice (P2₁/c, $a = 1474.2(3)$, $b = 1477.6(3)$, $c = 1997.7(6)$ pm, $\beta = 94.68(8)^\circ$). The distortion of the C₂-symmetry in **6** (the twofold axis passes within the Me₂Si-group at the center) is of minor importance. The Bi—N-bond lengths within the SiN₂Bi-cycles (Bi—N (averages) = 216.5(5) pm) are shorter than the corresponding external distances (Bi—N (average) = 220.45(5) pm).

Einleitung

Im Zuge unserer Untersuchungen zur Struktur und Chemie von Bis(amino)-germylenen, -stannylenen und -plumbylenen (**A**) [1—3] interessierten wir uns für Verbindungen, die zu **A** isoelektronisch sind. Die mit Formel **B** wiedergegebenen Kationen erfüllen formal diese Bedingungen und erschienen uns einer eingehenden Untersuchung wert.

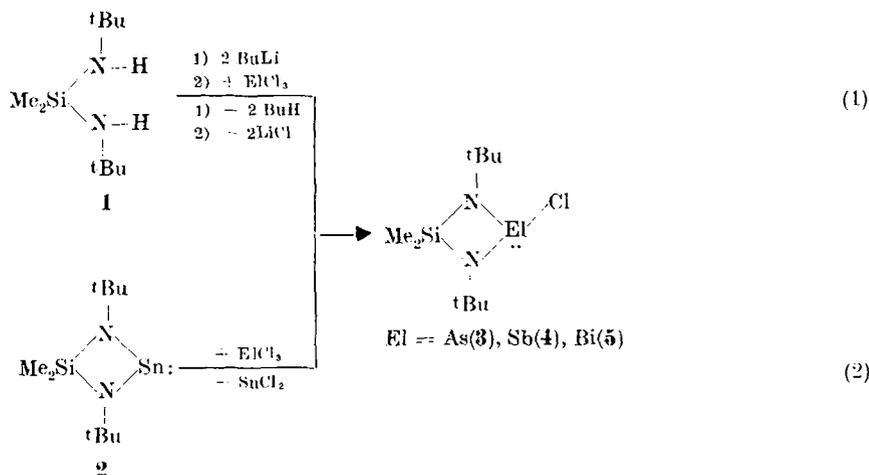


Zur Darstellung des Kations **B** bietet sich die Möglichkeit an, zunächst das Element der fünften Hauptgruppe in seiner dreiwertigen Stufe in den Vierring einzubauen, um dann in einem zweiten Schritt den überschüssigen Liganden als X⁻ abzuspalten [4]. In der vorliegenden Veröffentlichung beschreiben wir die Synthese der „Vorstufen“, Me₂Si(N^tBu)₂El—X, wobei in allen Fällen X mit Chlor gleichzusetzen ist. Zur Charakterisierung der Produkte benutzten wir, außer spektroskopischen Methoden, Röntgenstrukturbestimmungen. Bei der Synthese des Bismutderivates erhielten wir ein weiteres Produkt, das wir ebenfalls chemisch und strukturell charakterisiert haben.

Zur Synthese von cyclischen Bis(amino)-arsa-, -stiba- und -bismutchloriden

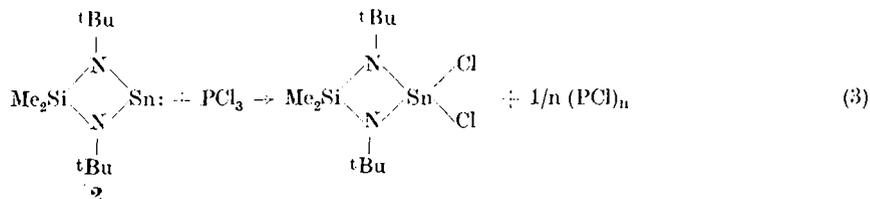
Arsentrichlorid, Antimontrichlorid und Bismuttrichlorid lassen sich problemlos unter Lithiumchloridabspaltung mit dem Dilithiumsalz des Bisaminosilans **1** zu den Zielmolekülen **3**, **4** und **5** umsetzen (Gl. (1)), oder können aus **2** Zinn(II)-

chlorid freisetzen, was ebenfalls gemäß Gl. (2) zu denselben Produkten führt.



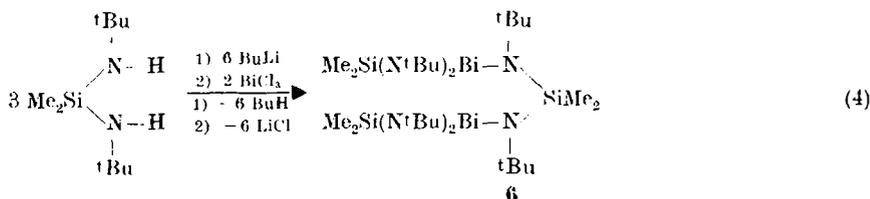
Während die Synthese nach Gl. (1) bereits als klassisch anzusehen ist und auch für andere cyclische Derivate in ähnlicher oder abgewandelter Form Verwendung fand [5--11], bedarf der Syntheseweg (2) eines Kommentares.

Die analoge Umsetzung von 2 mit Phosphortrichlorid führt nicht zur Zinn(II)-chloridbildung, sondern zur Oxidation des Zinn(II) zu Zinn(IV) unter gleichzeitiger Reduktion des Phosphors zur einwertigen Stufe [12] (Gl. (3)).



Während diese Reaktion beim Phosphortrichlorid quantitativ verläuft, ist die analoge Umsetzung bei den schwereren Elementtrichloriden (zumindest bei AsCl_3 und SbCl_3) nur noch in Spuren nachzuweisen (laut $^1\text{H-NMR}$ der Reaktionslösung 5–10%), und bleibt beim BiCl_3 völlig aus. Offenbar kommt den im Vergleich zum P größeren Atomradien von As, Sb und Bi und ihren niederen Elektronegativitäten hierbei Bedeutung zu (vgl. auch die Reaktionsreihe $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{El}$: (El = Ge, Sn und Pb) gegenüber PCl_3 [12]).

Erfolgt die Reinigung von BiCl_3 nicht gründlich genug, so befindet sich das Halogenid im molaren Unterschuß gegenüber dem Dilithiumsalz von 1. In diesem



Fälle beobachtet man einen anderen Reaktionsverlauf und die Bildung des Produktes **6**, in dem die Bismutatome vollständig durch Stickstoffatome substituiert sind (Gl. (4)). **6** kann als Nebenprodukt zusammen mit **5** entstehen, was sich durch peinlich sauberes Arbeiten vermeiden läßt, oder entsteht quantitativ bei entsprechend vorgegebenem Molverhältnis.

Alle Produkte **3**–**6** können durch Umkristallisation in befriedigenden Ausbeuten erhalten werden und liefern richtige Analysenwerte (siehe exp. Teil).

¹H-NMR-Spektren von **3**, **4** und **5**

Die beiden tert-Butylgruppen der Verbindungen **3**, **4** und **5** haben jeweils gleiche chemische Umgebung — die Moleküle besitzen in Lösung alle $m(C_3)$ -Symmetrie — und können daher im ¹H-NMR-Spektrum nicht unterschieden werden. Für die Methylgruppen des Siliciums würde man, auf Grund ihrer unterschiedlichen Stellungen zu den Chlorsubstituenten, zwei Signale erwarten. Bei Raumtemperatur findet man jedoch nur für die Antimonverbindung **4** das erwartete Signalbild, während für die Arsenverbindung **3** ein verbreitertes Signal und für die Bismutverbindung **5** ein scharfes Singulett der Dimethylsilylgruppe zugeordnet werden muß.

Wir haben für alle drei Verbindungen nochmals Spektren in Abhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur der Proben aufgenommen. Über Molmassenbestimmungen konnten wir feststellen, daß die Moleküle im verwendeten Lösungsmittel (Benzol, Toluol) monomer vorliegen. Sowohl eine Abnahme der Konzentration der Lösung als auch eine Temperaturniedrigung bei konstanter Konzentration führt zur Aufspaltung des Me₂Si-Signales bei **3**. Ebenso führt eine Konzentrationszunahme oder eine Temperaturerhöhung zur Koaleszenz der Me₂Si-Signale bei der Antimonverbindung **4**. Keinerlei Auswirkung haben Konzentrations- bzw. Temperaturänderung auf das Spektrum von **5**, das in allen Fällen ein lagekonstantes Me₂Si-Singulett aufweist.

Von den beiden möglichen Prozessen, die innerhalb der NMR-Zeitskala zu gleichen chemischen Umgebungen an den Methylgruppen des Siliciums führen sollten, Inversion am Element der 5. Hauptgruppe oder intermolekularer Chloraustausch, ziehen wir den zweiten Mechanismus vor. Die Gründe hierfür sind zum einen die erfahrungsgemäß sehr hohen Inversionsbarrieren bei diesen Elementen (siehe Lit. [13–15]) und vor allem die nachgewiesene Konzentrationsabhängigkeit (die gleichzeitige Abhängigkeit von der Temperatur ist hierbei nicht ungewöhnlich). Offenbar liegen hier ähnliche Voraussetzungen vor, wie bei einem schon länger beschriebenen AsNC-Cyclus, der am Arsenatom mit Chlor substituiert ist [7]. Wie aus den Strukturbestimmungen zu entnehmen (siehe weiter hinten), sind in **3**, **4** und **5** die Element-Chlorbindungen auffällig aufgeweitet. Das Chloratom sollte deshalb einfach von einem Molekül auf das andere transferierbar sein. Beim Cyclus **5** ist die „Destabilisierung“ der Bi—Cl-Bindung laut Struktur-

bestimmung besonders augenfällig. Der ausgewählte Konzentrations- bzw. Temperaturbereich (370—250 K) genügt bei **5** nicht, um ein Aufspalten der Me_2Si -Signale zu beobachten, da der Austauschprozeß zu schnell verläuft.

Röntgenstrukturbestimmungen an den Verbindungen $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{El}-\text{Cl}$ (El = As (3**), Sb (**4**), Bi (**5**)) und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Bi}(\text{N}^t\text{Bu})\text{SiMe}_2$ ($\text{N}^t\text{Bu})\text{Bi}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{SiMe}_2$ (**6**))**

Die wesentlichen Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von **3—6** sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Bei allen Strukturen konnten die Lagen der Schweratome Harkersymmetrien entnommen werden, während diejenigen der leichteren Atome aus Differenz-Fourier-Synthesen folgten. Bei der Struktur von **4** und **5** sind die tert-Butylgruppen auf zwei verschiedene Lagen verteilt (Splitatomlagen). Diese Atome sowie die endständigen Methylkohlenstoffatome der tert-Butylgruppen in **6** erhielten isotrope Temperaturfaktoren, während allen

Tabelle 1 Daten zu den Kristallen und den Strukturbestimmungen von **3, 4, 5** und **6**

C₁₀H₂₄AsClN₂Si (310,8 g/mol) (**3**), monoklin, Raumgruppe P2₁/c, a = 920,0(6), b = 1462,9 (9), c = 1240,8(7) pm, $\beta = 105,8(1)^\circ$, V = 1607 · 10⁶ pm³, Z = 4, D_x = 1,28 g/cm³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 22,9 \text{ cm}^{-1}$, Kristallabmessungen: 1 × 0,5 × 0,3 mm³.

Vierkreisdiffraktometer (Stoe, Darmstadt, MoK α -Strahlung mit Graphitmonochromator, $\omega/2\theta$ -Scan im Meßbereich $6 < 2\theta < 45^\circ$; 2099 Reflexe, davon 147 als „unbeobachtet“ eingestuft ($F_0 \leq 3\sigma_{F_0}$), LP-Korrektur; Reflex/Parameter-Verhältnis = 12,2; Strukturbestimmung über Schweratommethode. Gewichtsschema: $W = 1,72/(\sigma_F^2 + 0,00133 F^2)$.

R-Wert: $\Sigma||F_0| - |F_c||/\Sigma|F_0| = 0,040$.

C₁₀H₂₄ClN₂SbSi (357,6 g/mol) (**4**), orthorhombisch, Raumgruppe Pnma, a = 1140,2(8), b = 1095,7(7), c = 1328,7(9) pm, V = 1660 · 10⁶ pm³, Z = 4, D_x = 1,43 g/cm³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 18,5 \text{ cm}^{-1}$, Kristallabmessungen: 0,2 × 0,3 × 0,7 mm³.

Vierkreisdiffraktometer (Siemens AED 2), MoK α -Strahlung mit Graphitmonochromator, ω -Scan im Meßbereich $2 < 2\theta < 50^\circ$; 1470 Reflexe, davon 332 als „unbeobachtet“ eingestuft ($F_0 \leq 2\sigma_{F_0}$), LP-Korrektur, Reflex/Parameter-Verhältnis = 15,4; Strukturbestimmung über Schweratommethode. Empirische Absorptionskorrektur. Gewichtsschema: $W = 0,79/(\sigma_F^2 + 0,0090 F^2)$.

R-Wert: $\Sigma||F_0| - |F_c||/\Sigma|F_0| = 0,052$.

C₁₀H₂₄BiClN₂Si (444,8 g/mol) (**5**), orthorhombisch, Raumgruppe Pnma, a = 1105,1(5), b = 1123,3(5) c = 1340,0(8) pm, V = 1663 · 10⁶ pm³, Z = 4, D_x = 1,77 g/cm³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 108 \text{ cm}^{-1}$, Kristallabmessungen: 0,2 × 0,3 × 1 mm³.

Vierkreisdiffraktometer (Stoe, Darmstadt), MoK α -Strahlung mit Graphitmonochromator, $\omega/2\theta$ -Scan im Meßbereich $5 < 2\theta < 45^\circ$; 1537 Reflexe, LP-Korrektur, Reflex/Parameter-Verhältnis = 20,7; Strukturbestimmung über Schweratommethode. Gewichtsschema $W = 0,15/(\sigma_F^2 + 0,0583 F^2)$.

R-Wert = $\Sigma||F_0| - |F_c||/\Sigma|F_0| = 0,058$.

C₃₀H₇₂Bi₂N₆Si₃ (1019,1 g/mol) (**6**), monoklin, Raumgruppe P2₁/c, a = 1474,2(3), b = 1477,6(3), c = 1997,7(6) pm, $\beta = 94,68(8)^\circ$, V = 4337 · 10⁶ pm³, Z = 4, D_x = 1,56 g/cm³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 82,0 \text{ cm}^{-1}$, Kristallabmessungen: 0,5 × 0,7 × 1,2 mm³.

Vierkreisdiffraktometer (Siemens AED2), MoK α -Strahlung mit Graphitmonochromator, ω -Scan im Meßbereich $3 < 2\theta < 45^\circ$; 5469 Reflexe, davon 530 als „unbeobachtet“ eingestuft ($F_0 \leq 2\sigma_{F_0}$), LP-Korrektur; Reflex/Parameter-Verhältnis = 13,0; Strukturbestimmung über Schweratommethode, Empirische Absorptionskorrektur. Gewichtsschema $W = 1,088/(\sigma_F^2 + 0,000677 F^2)$.

R-Wert: $\Sigma||F_0| - |F_c||/\Sigma|F_0| = 0,052$.

Tabelle 2 Die Ortskoordinaten und der Parameter des Debye-Waller-Faktors für die Atome der asymmetrischen Einheit von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{AsCl}$ (3). Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich (wie bei den Tab. 3–5) auf die letzte Stelle der Zahlenwerte. Die angegebenen B-Werte des Temperaturfaktors $\exp(-B \cdot \sin^2 \theta/\lambda^2)$ wurden nach HAMILTON [17] soweit nötig aus den u_{ij} -Werten der Atome [16] berechnet

Atom	x	y	z	B[10 ⁴ · pm ²]
As	0,03903(4)	0,12705(2)	0,07327(3)	3,09(2)
Si	0,1913(3)	0,2692(1)	0,1827(1)	3,39(4)
Cl	−0,0613(1)	0,0553(1)	0,2062(1)	5,24(5)
N(1)	0,0098(3)	0,2484(2)	0,0967(2)	3,21(6)
N(2)	0,2316(3)	0,1560(2)	0,1542(2)	3,22(6)
C(3)	0,2990(7)	0,3589(3)	0,1286(5)	6,2(2)
C(4)	0,2042(6)	0,2939(3)	0,3320(3)	5,6(2)
C(1)	−0,1361(4)	0,2979(2)	0,0653(3)	3,8(1)
C(11)	−0,2530(5)	0,2417(3)	−0,0196(4)	5,6(2)
C(12)	−0,1915(5)	0,3125(3)	0,1717(4)	5,2(2)
C(13)	−0,1121(7)	0,3914(3)	0,0160(5)	6,5(2)
C(2)	0,3596(4)	0,0923(3)	0,1929(3)	4,1(1)
C(21)	0,3293(6)	0,0040(3)	0,1233(5)	6,6(2)
C(22)	0,3801(6)	0,0677(4)	0,3173(4)	5,9(2)
C(23)	0,5025(6)	0,1400(4)	0,1812(6)	6,8(2)

Tabelle 3 Die Ortskoordinaten und der Parameter des Debye-Waller-Faktors für die Atome der asymmetrischen Einheit von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{SbCl}$ (4). C(2), C(2'), C(3), C(3'), C(4), C(4') besetzen Lagen zu 50%. Weitere Erläuterungen siehe Tab. 2

Atom	x	y	z	B[10 ⁴ · pm ²]
Sb	0,21290(6)	0,2500	0,25008(4)	4,21(5)
Cl	0,4146(3)	0,2500	0,3184(2)	6,8(1)
Si	0,2547(3)	0,2500	0,0419(2)	4,32(8)
N	0,2360(5)	0,1382(5)	0,1332(4)	4,2(2)
C(1)	0,2374(7)	0,0065(7)	0,1323(6)	5,1(3)
C(2)	0,208(2)	−0,048(2)	0,029(1)	10,8(5)
C(2')	0,319(2)	−0,034(4)	0,044(2)	10,8(5)
C(3)	0,151(1)	−0,049(2)	0,209(1)	8,9(4)
C(3')	0,117(2)	−0,044(3)	0,099(2)	8,1(3)
C(4)	0,359(1)	−0,042(2)	0,161(1)	8,1(3)
C(4')	0,280(3)	−0,067(4)	0,223(2)	8,9(4)
C(5)	0,142(1)	0,2500	−0,058(1)	7,5(8)
C(6)	0,408(1)	0,2500	−0,014(1)	9,2(9)

Tabelle 4 Die Ortskoordinaten und der Parameter des Debye-Waller-Faktors für die Atome der asymmetrischen Einheit von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{BiCl}$ (5). C(2), C(2'), C(3), C(3'), C(4), C(4') besetzten Lagen zu 50%. Weitere Erläuterungen siehe Tab. 2

Atom	x	y	z	B[10 ⁴ · pm ²]
Bi	0,19257(4)	0,2500	0,23609(5)	3,22(4)
Cl	0,4233(4)	0,2500	0,3127(4)	5,2(2)
Si	0,2530(4)	0,2500	0,0241(3)	4,1(2)
N	0,2257(7)	0,1391(7)	0,1106(7)	4,1(2)
C(1)	0,237(1)	0,0064(8)	0,115(1)	5,1(5)
C(2)	0,206(4)	−0,0049(4)	0,007(5)	10(1)
C(2')	0,270(4)	−0,041(3)	0,005(3)	7,2(6)
C(3)	0,143(2)	−0,044(2)	0,192(2)	3,8(3)
C(3')	0,120(4)	−0,038(4)	0,144(4)	10(1)
C(4)	0,372(3)	−0,019(3)	0,149(3)	6,3(7)
C(4')	0,351(4)	−0,042(4)	0,174(3)	6,7(8)
C(5)	0,142(4)	0,2500	−0,081(2)	10(2)
C(6)	0,423(2)	0,2500	−0,021(3)	9(1)

Tabelle 5 Die Ortskoordinaten und der Parameter des Debye-Waller-Faktors für die Atome der asymmetrischen Einheit von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Bi}(\text{N}^t\text{Bu})\text{SiMe}_2(\text{N}^t\text{Bu})\text{Bi}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{SiMe}_2$ (6)

Atom	x	y	z	B[10 ³ · pm ²]
Bi(1)	0,13700(3)	0,13843(3)	0,01399(2)	3,61(2)
Bi(2)	0,36064(3)	0,84341(3)	0,85019(2)	3,83(2)
Si(1)	0,2532(2)	0,9715(2)	0,9530(2)	3,9(1)
Si(2)	0,3268(2)	0,7019(2)	0,7489(2)	4,4(1)
Si(3)	0,1580(3)	0,3264(2)	0,0580(2)	5,3(2)
N(1)	0,2462(5)	0,0885(5)	0,9548(4)	3,5(4)
N(2)	0,2390(6)	0,9195(5)	0,8750(5)	3,8(4)
N(3)	0,3523(6)	0,8142(6)	0,7429(4)	3,9(4)
N(4)	0,3151(7)	0,7050(6)	0,8338(5)	4,6(5)
N(5)	0,1044(6)	0,2775(5)	0,9884(5)	4,6(5)
N(6)	0,2043(7)	0,2264(6)	0,0879(4)	4,7(5)
C(1)	0,078(1)	0,381(1)	0,1147(8)	9(1)
C(2)	0,244(1)	0,4133(9)	0,0397(9)	9(1)
C(3)	0,246(1)	0,1983(8)	0,1544(6)	5,5(7)
C(31)	0,299(1)	0,112(1)	0,1488(8)	7,4(4)
C(32)	0,174(1)	0,181(1)	0,203(1)	9,9(5)
C(33)	0,309(1)	0,272(1)	0,1845(8)	7,5(4)
C(4)	0,0361(9)	0,3086(8)	0,9334(7)	5,4(7)
C(41)	0,073(1)	0,3927(9)	0,8998(8)	6,6(3)
C(42)	0,017(1)	0,235(1)	0,8819(8)	7,0(4)
C(43)	-0,055(1)	0,332(1)	0,9623(9)	7,6(4)
C(5)	0,3651(8)	0,9313(9)	0,9981(6)	5,7(7)
C(6)	0,170(1)	0,9209(7)	0,0124(7)	5,6(7)
C(7)	0,3159(8)	0,1494(7)	0,9273(6)	4,2(5)
C(8)	0,1502(8)	0,9187(8)	0,8329(6)	4,7(6)
C(71)	0,2730(9)	0,2297(9)	0,8918(7)	5,9(3)
C(72)	0,372(1)	0,100(1)	0,8772(7)	6,5(3)
C(73)	0,384(1)	0,182(1)	0,9843(8)	7,9(3)
C(81)	0,082(1)	0,988(1)	0,8530(9)	8,0(4)
C(82)	0,106(1)	0,827(1)	0,837(1)	9,6(5)
C(83)	0,163(1)	0,932(1)	0,7583(8)	8,6(4)
C(11)	0,220(1)	0,666(1)	0,6979(7)	6,8(8)
C(12)	0,417(1)	0,6219(9)	0,7218(8)	6,4(8)
C(10)	0,311(1)	0,6371(8)	0,8849(8)	6,0(7)
C(9)	0,3960(9)	0,8675(8)	0,6946(7)	5,2(6)
C(91)	0,353(1)	0,848(1)	0,6228(9)	9,3(5)
C(92)	0,497(1)	0,849(1)	0,694(1)	9,0(5)
C(93)	0,388(1)	0,9693(9)	0,7069(8)	7,0(3)
C(101)	0,260(1)	0,670(1)	0,9435(8)	7,7(4)
C(102)	0,405(1)	0,610(1)	0,913(1)	11,2(6)
C(103)	0,267(2)	0,553(1)	0,858(1)	12,2(6)

anderen Atomen anisotrope Temperaturfaktoren zugeordnet wurden. In den Tab. 2 bis 5 sind die Lageparameter und isotropen Temperaturfaktoren der Atome in den Verbindungen aufgeführt. Die Tabellen der anisotropen Temperaturfaktoren und die $F_o - F_c$ -Tabellen für alle vier Verbindungen sind dokumentiert [16].

Diskussion der Strukturen von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{El} - \text{Cl}$ (El = A (3), Sb (4), Bi (5))

Als Ergebnis der Strukturbestimmung ist in Abb. 1 ein „isoliertes“ Molekül 3 und zwei über das Inversionszentrum „verknüpfte“ Einheiten dargestellt. Als Beispiel für die Strukturen der Verbindungen 4 und 5, die isotyp zueinander sind, ist ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 5 in Abb. 2 gezeigt. Ein

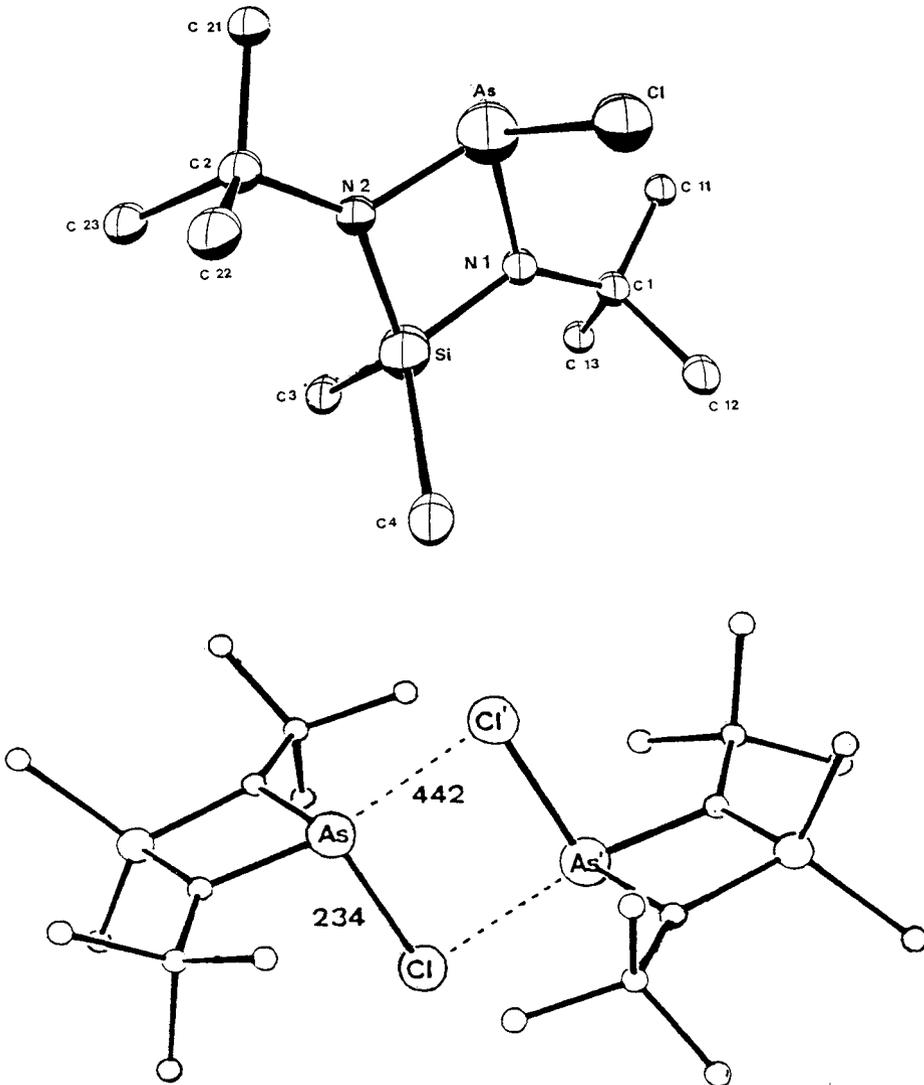


Abb. 1 Zeichnerische Darstellung eines „isolierten“ Moleküls $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{AsCl}$ (**3**) mit Atombezeichnungen und eines zentrosymmetrischen „Dimeren“.

Vergleich beider Figuren macht deutlich, daß sich die Kristallstruktur des Arsenderivates deutlich von den anderen beiden Derivaten unterscheidet. Bei letzteren Verbindungen ist eine eindimensionale, an den Chloratomen leicht geknickte $\text{El}-\text{Cl}\cdots\text{El}-\text{Cl}\cdots$ -Kette das bestimmende Strukturelement; bei **3** liegen zu Dimeren assoziierte Moleküle vor. Die $\text{As}-\text{Cl}$ -Abstände innerhalb der Moleküle sind mit 234,5(1) pm jedoch wesentlich kürzer als die zwischen den Molekülen paarweise auftretenden $\text{As}\cdots\text{Cl}$ -Kontakte von 442 pm. Die „Dimerisierung“ bei **3** muß daher als eine van-der-Waals-Wechselwirkung gedeutet werden. Bei **4** und **5**

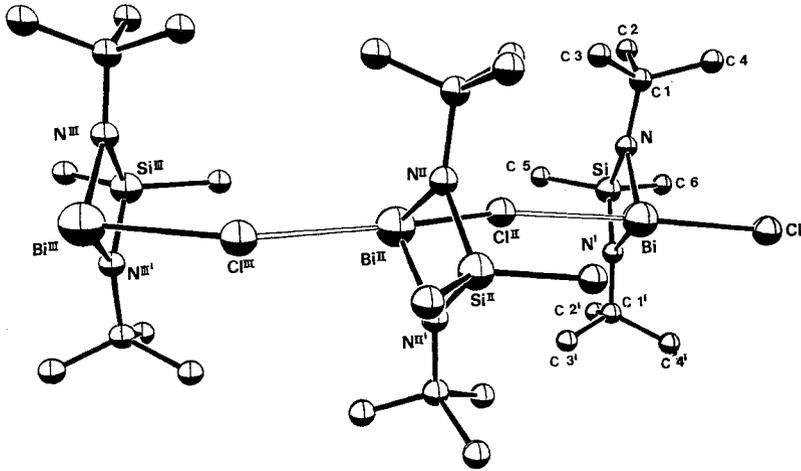


Abb. 2 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{BiCl}$ (5) mit Atombenennungen. Die mit *i* bezeichneten Atome gehen aus den unbezeichneten durch die Spiegelebene hervor. Das Molekül II entsteht über eine Gleitoperation, das Molekül III über Translation.

Tabelle 6 Bindungslängen (pm) und Winkel ($^\circ$) im Molekül $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{AsCl}$ (3). Bei den Standardabweichungen in Klammern wurden die Ungenauigkeiten in den Ortskoordinaten berücksichtigt

As—Cl	234,5(1)	Cl—As···Si	104,1(0)		
As—N(1)	183,1(3)	N(1)—As—Cl	102,7(1)		
As—N(2)	183,3(3)	N(2)—As—Cl	103,0(1)		
		N(2)—As—N(1)	81,4(1)		
Si—N(1)	174,6(3)	N(2)—Si—N(1)	86,1(1)	C(11)—C(1)—N(1)	109,7(3)
Si—N(2)	175,3(3)	C(3)—Si—N(1)	114,4(2)	C(12)—C(1)—N(1)	109,1(3)
Si—C(3)	187,6(4)	C(3)—Si—N(2)	115,2(2)	C(12)—C(1)—C(11)	109,2(3)
Si—C(4)	185,9(4)	C(4)—Si—N(1)	115,7(2)	C(13)—C(1)—N(1)	108,7(3)
N(1)—C(1)	148,1(5)	C(4)—Si—N(2)	115,2(2)	C(13)—C(1)—C(11)	110,8(4)
N(2)—C(2)	147,6(5)	C(4)—Si—C(3)	108,9(2)	C(13)—C(1)—C(12)	109,3(3)
C(1)—C(11)	152,5(6)	C(1)—N(1)—As	126,4(2)	C(21)—C(2)—N(2)	109,9(3)
C(1)—C(12)	155,5(6)	C(1)—N(1)—Si	136,4(2)	C(22)—C(2)—N(2)	110,0(3)
C(1)—C(13)	153,8(5)	Si—N(1)—As	96,2(1)	C(22)—C(2)—C(21)	108,6(4)
C(2)—C(21)	153,6(6)	C(2)—N(2)—As	126,8(2)	C(23)—C(2)—N(2)	108,2(3)
C(2)—C(22)	154,6(6)	C(2)—N(2)—Si	136,4(2)	C(23)—C(2)—C(21)	111,1(4)
C(2)—C(23)	153,0(6)	Si—N(2)—As	95,9(1)	C(23)—C(2)—C(22)	109,0(3)

Abstände zwischen nichtbindenden Atomen

As···Si	266,3(1)	N(1)···N(2)	238,9(2)
As···Cl(1)	442,3(1)		

Tabelle 7 Bindungslängen (pm) und Winkel ($^{\circ}$) im Molekül $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{SbCl}$ (4). Standardabweichungen wie bei Tab. 6

Cl—Sb	247,2(3)	Si \cdots Sb—Cl	101,8(1)	C(2)—C(1)—N	113(1)
N—Sb	199,5(6)	N—Sb—Cl	99,4(2)	C(3)—C(1)—N	112(1)
N—Si	173,7(6)	N—Sb—N	75,7(3)	C(4)—C(1)—N	111(1)
C(6)—Si	189(1)			C(2)—C(1)—C(3)	107(1)
C(5)—Si	185(1)	C(6)—Si—N	112,7(4)	C(2)—C(1)—C(4)	107(1)
		N—Si—N'	89,7(3)	C(3)—C(1)—C(4)	105,9(9)
		C(5)—Si—N'	114,6(4)		
		C(5)—Si—C(6)	111,0(8)		
C(1)—N	144(1)			C(2')—C(1)—N	107(2)
				C(3')—C(1)—N	110(1)
C(2)—C(1)	153,9(9)			C(4')—C(1)—N	122(2)
C(3)—C(1)	154,2(9)	C(1)—N—Sb	128,5(5)	C(2')—C(1)—C(3')	102(1)
C(4)—C(1)	153,2(9)	C(1)—N—Si	134,2(5)	C(2')—C(1)—C(4')	105(1)
C(2')—C(1)	156,2(9)	Si—N—Sb	97,3(3)	C(3')—C(1)—C(4')	109(1)
C(3')—C(1)	154(1)				
C(4')—C(1)	153(1)				
Weitere Abstände					
Si \cdots Sb	280,6(3)				
Sb \cdots Cl	352,1(5)				

Tabelle 8 Bindungslängen (pm) und Winkel ($^{\circ}$) im Molekül $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{BiCl}$ (5). Standardabweichungen wie bei Tab. 6

Bi—Cl	274,8(4)	Si \cdots Bi—Cl	98,7(1)	C(2)—C(1)—N	109(2)
Bi—N	212,4(9)	N—Bi—Cl	97,8(3)	C(3)—C(1)—N	109(1)
		N—Bi—N'	71,8(4)	C(4)—C(1)—N	106(1)
Si—N	172,8(8)				
Si—C(5)	187(3)	N—Si—N'	92,2(4)	C(2')—C(1)—N	108(2)
Si—C(6)	197(2)	C(5)—Si—N	112,9(9)	C(3')—C(1)—N	106(2)
		C(6)—Si—N	111,9(8)	C(4')—C(1)—N	116(2)
		C(6)—Si—C(5)	113(2)		
C(1)—N	150(1)			C(2)—C(1)—C(3)	108(2)
C(2)—C(1)	162(6)			C(2)—C(1)—C(4)	112(2)
C(3)—C(1)	157(3)			C(3)—C(1)—C(4)	112(2)
C(4)—C(1)	158(4)	Si—N—Bi	98,0(4)		
C(2')—C(1)	161(4)	C(1)—N—Bi	124,5(8)	C(2')—C(1)—C(3')	109(3)
C(3')—C(1)	144(4)	C(1)—N—Si	136,9(9)	C(3')—C(1)—C(4')	118(3)
C(4')—C(1)	158(4)			C(4')—C(1)—C(2')	99(2)
Weitere Abstände					
Bi \cdots Si	291,8(5)	N \cdots N'	249,1		
Bi \cdots Cl'	304,7(6)	Bi \cdots Bi'	553,8		

handelt es sich hingegen um stark gerichtete Bindungen zwischen den Molekülen, was sich aus dem Vergleich von intra- zu intermolekularem El—Cl-Abstand ablesen läßt (Sb—Cl = 247,2(3), Sb...Cl = 352,1(8); Bi—Cl = 274,8(4); Bi...Cl = 304,7(4) pm). Weitere wichtige Abstände und Winkel der Moleküle **3**, **4** und **5** sind in den Tab. 6—8 zusammengestellt.

Die Elementchlorbindungen sind bei allen Molekülen nahezu senkrecht zu den planaren SiN₂El-Ringen ausgerichtet, wobei bei **4** und **5** eine Spiegelebene der Raumgruppe das Molekül in zwei Hälften teilt, während bei **3** die Abweichung von einer solchen m(C_s)-Symmetrie nur unbedeutend ist (vgl. Tab. 6). Die Assoziation der Moleküle über Chlor-Elementbrücken nimmt von As über Sb zum Bi zu (siehe vorherigen Abschnitt!). Zwei Bindungsmodelle lassen sich diskutieren: einerseits eine Valenzaufweitung am Element der 5. Hauptgruppe (sp³d-Hybridisierung) und somit Säure-Base-Wechselwirkung zwischen Sb bzw. Bi als Acceptor und Chlor als Donor, und andererseits eine Ablösung des Chloratoms als Cl⁻ im Festkörper und damit elektrostatische Wechselwirkung zwischen Me₂Si(N^tBu)₂El⁺-Kationen und dazwischen gelagerten Chlorid-Anionen. Das zweite Modell würde allerdings gleiche Abstände El—Cl und El...Cl voraussetzen, was offensichtlich nicht der Fall ist.

Ein Vergleich der Element-Chlorabstände mit der Summe der Kovalenzradien bzw. mit den Bindungslängen in den Elementtrichloriden (Tab. 9) zeigt, daß alle Abstände zu lang ausfallen. Die Einbindung der Elemente der 5. Hauptgruppe in die SiN₂El-Vierringe hat demnach eine destabilisierende Wirkung auf die Element-Chlorbindung (vgl. ¹H-NMR). Chemisch sollten sich die Chlorsubstituenten leicht abspalten lassen, was sich einfach nachweisen läßt [4]. Die Element-Stickstoff-Bindungslängen sind in einem Bereich, in dem man sie er-

Tabelle 9 Vergleich der El—Cl-Abstände (pm) und der El...Cl'-Abstände, die aus intermolekularen Kontakten hervorgehen, mit aus Kovalenzradien berechneten Abständen El—Cl_{ber.} [21] und mit den El—Cl-Abständen in den Trichloriden ElCl₃(El—Cl_{tri}) [23]

Verbindung	El—Cl	El...Cl'	El—Cl _{ber.}	El—Cl _{tri}
Me ₂ Si(N ^t Bu) ₂ AsCl (3)	234,5	442,3	219	217
Me ₂ Si(N ^t Bu) ₂ SbCl (4)	247,2	352,1	239	236
Me ₂ Si(N ^t Bu) ₂ BiCl (5)	274,8	304,7	245	250

Tabelle 10 Vergleich der wichtigsten Abstände (pm) und Winkel (°) in den Vierringen der Verbindungen **3**, **4** und **5**

	3 (El = As)	4 (El = Sb)	5 (El = Bi)
El—N	183,2	199,5	212,4
Si—N	174,9	173,7	172,8
N—El—N	81,4	75,7	71,8
N—Si—N	86,1	89,7	92,2
Si...El—Cl	104,1	101,8	98,7

wartet, [18–21], die Silicium-Stickstoff-Abstände sind relativ kurz [22] und nehmen in der Reihe **3**, **4**, **5** stetig ab. Die Hauptlast der Ringspannung tragen erwartungsgemäß die Schweratome As, Sb und Bi, an denen die spitzesten Winkel anzutreffen sind (Tab. 6–8).

In Tab. 10 sind die vergleichbaren strukturellen Parameter innerhalb **3**, **4** und **5** zusammengestellt. Wie man erkennt, korrelieren zunehmende El–N-Abstände mit kleiner werdendem N–El–N-Winkel, abnehmende Si–N-Abstände mit zunehmendem N–Si–N-Winkel und zunehmende El–N- mit abnehmenden Si–N-Werten. Besonders interessant ist der Winkel des El–Cl-Vektors zu der den Vierring halbierenden El...Si-Geraden (Si...El–Cl): Die stetige Abnahme könnte mit einer abnehmenden Hybridisierungsneigung des schwereren Elementes interpretiert werden, wobei offenbar beim Bismutatatom ein Bindungszustand erreicht wird, bei dem das nichtbindende Elektronenpaar weitgehend in einem s-Orbital lokalisiert sein sollte.

Diskussion der Struktur von



In der Elementarzelle von **6** befinden sich 4 Moleküle auf allgemeinen Lagen, wobei die Moleküle untereinander ausschließlich über van-der-Waals-Kontakte zusammengehalten werden. In Abb. 3 ist ein Molekül **6** dargestellt und Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 11 enthalten. Bei Betrachtung der zeichnerischen Darstellung erkennt man, daß eine pseudo-zweizählige Achse durch das Atom Si(1) etwa senkrecht zur gewählten Abbildungsebene verläuft. Jedes Bismutatatom ist in einen SiN_2Bi -Vierring eingebaut und betätigt eine dritte Valenz zu einem Stickstoffatom eines $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2$ -Liganden. Die tert-Butylgruppen an den Stickstoffatomen sind insoweit strukturbestimmend, als sie die Konformation des Moleküls festlegen. Sie sind derart ausgerichtet, daß sie größtmöglichen

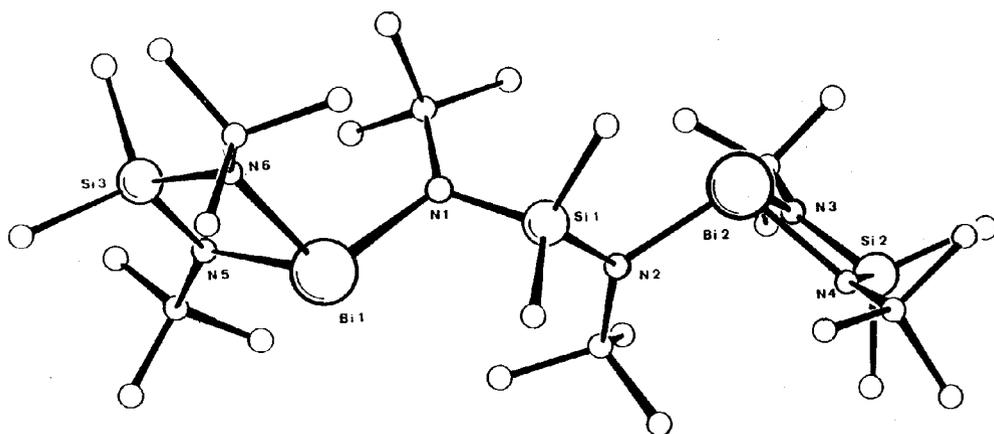


Abb. 3 Zeichnerische Darstellung des Moleküls $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Bi}]_2(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{SiMe}_2$ (**6**) mit einigen Atombezeichnungen.

Tabelle 11. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel ($^{\circ}$) im Molekül $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Bi}]_2(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{SiMe}_2$ (**6**). Standardabweichungen wie bei Tab. 6

Bi(1) - N(5)	216,3(8)	Bi(2) - N(3)	217,9(8)
Bi(1) - N(6)	214,8(9)	Bi(2) - N(4)	216,9(9)
Bi(1) - N(1)	220,2(8)	Bi(2) - N(2)	220,7(8)
N(5) - C(4)	150(2)	N(3) - C(9)	144(2)
N(6) - C(3)	148(2)	N(4) - C(10)	143(2)
N(5) - Si(3)	170(1)	N(3) - Si(2)	170,8(9)
N(6) - Si(3)	171,5(9)	N(4) - Si(2)	172(1)
Si(3) - C(1)	187(2)	Si(2) - C(11)	188(1)
Si(3) - C(2)	187(2)	Si(2) - C(12)	189(2)
		N(2) - Bi(2) - N(3)	109,9(3)
		N(2) - Bi(2) - N(4)	105,5(3)
		N(4) - Bi(2) - N(3)	70,9(3)
N(5) - Bi(1) - N(1)	110,5(3)	Bi(2) - N(3) - Si(2)	96,8(4)
N(6) - Bi(1) - N(1)	104,8(3)	Bi(2) - N(3) - C(9)	124,0(7)
N(5) - Bi(1) - N(6)	70,6(3)	Si(2) - N(3) - C(9)	133,8(8)
Si(3) - N(5) - Bi(1)	97,5(4)	Bi(2) - N(4) - C(10)	125,6(8)
Bi(1) - N(5) - C(4)	125,9(7)	Bi(2) - N(4) - Si(2)	96,9(4)
Si(3) - N(5) - C(4)	135,0(7)	Si(2) - N(4) - C(10)	134,0(8)
Bi(1) - N(6) - Si(3)	97,7(4)		
Si(3) - N(6) - C(3)	132,8(8)	N(3) - Si(2) - N(4)	94,7(4)
Bi(1) - N(6) - C(3)	125,6(7)	C(11) - Si(2) - N(3)	114,5(5)
N(5) - Si(3) - N(6)	93,6(4)	C(11) - Si(2) - N(4)	113,4(6)
C(1) - Si(3) - N(5)	113,8(6)	C(12) - Si(2) - N(3)	115,2(6)
C(1) - Si(3) - N(6)	114,4(6)	C(12) - Si(2) - N(4)	115,4(6)
C(2) - Si(3) - N(5)	114,2(7)	C(11) - Si(2) - C(12)	104,1(6)
C(2) - Si(3) - N(6)	113,7(6)		
C(1) - Si(3) - C(2)	106,9(7)		
Si(1) - C(5)	191(1)		
Si(1) - C(6)	193(2)	Bi(1) - N(1) - Si(1)	113,1(4)
Si(1) - N(1)	173,2(8)	Bi(1) - N(1) - C(7)	123,2(6)
Si(1) - N(2)	173,5(9)	C(7) - N(1) - Si(1)	123,1(7)
N(1) - C(7)	150(1)	Si(1) - N(2) - C(8)	122,9(7)
N(2) - C(8)	150(1)	C(8) - N(2) - Bi(2)	124,1(7)
N(1) - Si(1) - N(2)	117,3(4)	Si(1) - N(2) - Bi(2)	122,7(4)
C(5) - Si(1) - N(1)	110,5(5)		
C(6) - Si(1) - N(1)	109,4(5)		
C(5) - Si(1) - N(2)	108,8(5)		
C(6) - Si(1) - N(2)	110,2(5)		
C(5) - Si(1) - C(6)	99,2(6)		
Si(3) \cdots Bi(1) - N(1)	114,6(2)		
Si(3) \cdots Bi(1)	292,3(3)		
Si(2) \cdots Bi(2) - N(2)	115,0(2)		
Si(2) \cdots Bi(2)	292,5(3)		

Abstand untereinander und zu der Dimethylsilylgruppe des Atoms Si(1) einnehmen. Diese Ausrichtung erfolgt jedoch unter erheblichen Verzerrungen: so beträgt z. B. der Winkel C(5) —Si—C(6) 99,2° und die Winkel N(1) —Bi(1)··Si(3) und N(2) —Bi(2)··Si(2) etwa 114,8°, was eine erhebliche Deformation gegenüber dem vergleichbaren Winkel Cl —Bi··Si in **5** bedeutet (siehe Tab. 9). Einhergehend mit dem Zusammendrücken des C(5) —Si—C(6)-Winkels erfolgt eine Aufweitung des N(1) —Si(1) —N(2)-Winkels auf 117,3°. Die exocyclischen Bi—N-Abstände sind laut Tab. 11 alle länger als die endocyclischen. Auch dies könnte mit den sterischen Erfordernissen erklärt werden. Die Abstände und Winkel innerhalb der beiden BiN₂Si-Ringe in **6** sind mit den entsprechenden in **5** im allgemeinen vergleichbar. Auffallend ist jedoch, daß die endocyclischen Bi—N-Abstände in **6** um etwa 4 pm größer sind als in **5** (vgl. Tab. 9 und 11). Andererseits ist die exocyclische Bi—N-Bindung in **6** prozentual gesehen wesentlich weniger destabilisiert als die Bi—Cl-Bindung in **5**. Dieser Befund unterstreicht nochmals, daß die Lockerung der exocyclischen Bi—X-Bindung im Chlorderivat **5** offenbar mit einer Bindungsverstärkung der Bi—N-Bindungen einhergeht.

Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Stickstoff als Schutzgas in Hochvakuumapparaturen durchgeführt. ¹H-NMR-Spektren wurden auf einem Hitachi-Perkin-Elmer R-24-B, 60 MHz bzw. Bruker HFX 80 erhalten. Als Massenspektrometer diente ein Varian MAT CH-7. Die C, H, N-Analysen führte die Firma O. Beller, Göttingen, aus.

1,3-Di-tert-butyl-2,2-dimethyl-4-chloro-1,3,2,4-diazasilarsa- (**3**), -stiba- (**4**) und -bismutefidid (**5**)

Methode A. Auf 4 g (0,0198 mol) Bis(tert-butylamino)dimethylsilan [24] in 10 ml Hexan werden in einem 100 ml Kolben 24,68 ml einer 15%igen Lösung von n-Butyllithium in Hexan (0,0395 mol) innerhalb 1 h zugetropft. Nach einstündigem Aufkochen unter Rückfluß werden jeweils 0,02 mol der entsprechenden Trichloride in 5 ml Hexan tropfenweise zugeführt, wobei sich die Reaktionslösung erwärmt (im Falle von BiCl₃ verwendet man Diethylether und kühlt die Reaktionslösung auf —40°C). Die Trichloride werden vor der Zugabe über Destillation oder Sublimation gereinigt. Es bildet sich ein Niederschlag, der neben Lithiumchlorid auch Sb- oder Bi-Verbindungen enthält. Nach Abtrennen des Niederschlages werden die Lösungsmittel abkondensiert. Nur **3** und **4** lassen sich zur Reinigung destillieren bzw. sublimieren. **5** gewinnt man durch Umkristallisieren aus Benzol oder Toluol. Ausbeuten: 4 g an **3** (65%), 5,6 g an **4** (80%) und 5,2 g an **5** (60%).

Methode B. 6,4 g (0,02 mol) 1,3-Di-tert-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4-diazasilastannetidin [25] in 25 ml Benzol werden vorsichtig mit einer Lösung von 0,02 mol des Elementtrichlorides in 25 ml Benzol versetzt. Die Reaktionslösung entfärbt sich und es fällt ein weißer Niederschlag aus, der als SnCl₂ identifiziert werden kann. Nach ¹H-NMR entstehen bei der Umsetzung mit AsCl₃ und SbCl₃ 5 bzw. 10% an 1,3-Di-tert-butyl-2,2-dimethyl-4,4-dichloro-1,3,2,4-diazastannetidin [2]. Nach Abtrennen des Niederschlages und nach Abziehen des Lösungsmittels wird wie unter A gearbeitet. Ausbeute: 4,04 g an **3** (65%), 6,22 g an **4** (87%) und 7,21 g an **5** (81%).

C₁₀H₂₄AsClN₂Si (310,8 g/mol) (**3**). Schmelzpunkt 58°C, Siedepunkt 65°C/0,01 Torr; Sublimationspunkt 33°C/0,001 Torr. Molmasse in Benzol 309 g/mol. Massenspektrum: Gef. m/z = 312, 297,

ber. für $C_{10}H_{24}N_2^{28}Si^{75}As^{37}Cl(M)^+$ 312, für $(M-15)^+$ 297. 1H -NMR in Toluol (bei 270 K): 0,21 (1,0, s; Si-CH₃), 0,45 (1,0, s; Si-CH₃), 1,12 (6,0, s; C-CH₃) ppm.

ber. C 38,65, H 7,78, N 9,01, Cl 11,41, As 24,11

gef. C 39,95, H 7,98, N 9,21, Cl 12,05, As 25,31%.

$C_{10}H_{24}ClN_2SbSi$ (357,6 g/mol) (4). Schmelzpunkt 91°C, Sublimationspunkt 33°C/0,0001 Torr. Molmasse in Benzol 358 g/mol. Massenspektrum Gef. m/z = 358, 343, ber. für $C_{10}H_{24}N_2^{28}Si^{121}Sb^{37}Cl(M)^+$ 358, für $(M-15)^+$ 343. 1H -NMR in Toluol: 0,24 (1,0, s; Si-CH₃), 0,46 (1,0, s; Si-CH₃), 1,13 (6,0, s; C-CH₃) ppm.

ber. C 33,58, H 6,76, N 7,83, Cl 9,91, Sb 34,05

gef. C 33,64, H 6,92, N 7,91, Cl 9,87, Sb 34,90%.

$C_{10}H_{24}BiClN_2Si$ (444,8 g/mol) (5). Schmelzpunkt 164°C. Molmasse in Benzol 452 g/mol. Massenspektrum: Gef. m/z = 446, 431, ber. für $C_{10}H_{24}N_2^{28}Si^{209}Bi^{37}Cl(M)^+$ 446, für $(M-15)^+$ 431. 1H -NMR in Toluol (210 K): 0,28 (1,0, s; Si-CH₃), 1,13 (3,0, s; C-CH₃) ppm.

ber. C 27,00, H 5,44, N 6,29, Cl 7,97, Bi 46,98

gef. C 27,16, H 5,50, N 6,17, Cl 7,57, Bi 45,60%.

Bis(1,3-di-tert-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4-diazasilabismutetidino-N-tert-butylamino)-dimethylsilan (6).

In eine Lösung von 0,01 mol des Dilithiumsalzes von Bis(tert-butylamino)dimethylsilan (siehe vorstehende Vorschrift A) in 20 ml Hexan/Benzol wird unter Rühren eine Lösung von 2,08 g (0,06 mol) Bismuttrichlorid in 20 ml Ether zugetropft. Nach Beendigung des Zutropfens wird vom grauen gebildeten Niederschlag abfiltriert und die Lösung unter reduziertem Druck eingeeengt. Es verbleibt ein oranger Festkörper, der mehrfach mit Hexan extrahiert wird. Aus dem Extraktionsmittel kristallisiert **6** in Form gelber Kristalle beim Einengen. Ausbeute 2,3 g (22%).

$C_{30}H_{72}Bi_2N_6Si_3$ (1019,15 g/mol) (6). Schmelzpunkt 173°C. Zersetz. beim Sublimationsversuch. Molmassenbestimmung in Benzol 1052 g/mol. Massenspektrum: Gef. m/z = 409, ber. für $C_{10}H_{24}N_2^{28}Si^{209}Bi^+$ 409. 1H -NMR in Benzol 0,21 (1,0, s; Si-CH₃), 0,38 (1,0, s; Si-CH₃), 0,51 (1,0, s; Si-CH₃), 1,23 (6,0, s; C-CH₃), 1,81 (3,0, s; C-CH₃) ppm.

ber. C 35,49, H 7,14, N 8,27, Bi 40,77

gef. C 35,03, H 7,12, N 8,12, Bi 40,39%.

Rechnungen

Die Berechnungen wurden an dem Rechenzentrum der TU Braunschweig bzw. an dem Rechenzentrum der Universität des Saarlandes mit Hilfe des SHELX-Systems [26] durchgeführt.

Literatur

- [1] VEITH, M.: Z. Naturforsch. **33b** (1978) 7.
- [2] VEITH, M.; GROSSER, M.: Z. Naturforsch. **37b** (1982) 1375.
- [3] VEITH, M.: Angew. Chem. **99** (1987) 1; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **26** (1987) 1.
- [4] VEITH, M.; BERTSCH, B.; HUCH, V.: Veröff. in Vorbereitung.
- [5] WANNAGAT, U.; BOGUSCH, E.; BRAUN, R.: J. Organomet. Chem. **19** (1969) 367.
- [6] SCHERER, O. J.; SCHMIDT, M.: Angew. Chem. **76** (1964) 144; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **3** (1964) 702.
- [7] ABEL, E. W.; BUSH, R. P.: J. Organomet. Chem. **3** (1965) 245.
- [8] WANNAGAT, U.; RABET, F.: Inorg. Nucl. Chem. Letters **6** (1970) 155.
- [9] WANNAGAT, U.; SCHLINGMANN, M.: Z. anorg. allg. Chem. **424** (1976) 87.

- [10] PINCHUK, A. M.; KHKANOVSKII, V. A.; KUPLENNIK, Z. I.; FILONENKO, L. P.: J. Gen. Chem. (USSR) **47** (1977) 49.
- [11] HASS, D.: Z. Chem. **4** (1964) 185.
- [12] VEITH, M.; GROSSER, M.; HUCH, V.: Z. anorg. allg. Chem. **513** (1984) 89.
- [13] CRAMER, S. E.; CHORUTZT, R. J.; CHAN, C. H.; DAVIS, D. W.: Tetrahedron Lett. **9** (1968) 5799.
- [14] LEVIN, C. C.: J. Amer. Chem. Soc. **97** (1975) 5649.
- [15] CHERRY, W.; EPIOTIS, N.: J. Amer. Chem. Soc. **98** (1976) 1135.
- [16] BERTSCH, B.: Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken 1986; in der Arbeit ist die Verbindung **4** in der Raumgruppe Pmnb aufgestellt.
- [17] HAMILTON, W. C.: Acta Crystallogr. **12** (1959) 609.
- [18] KRANNICH, L. K.; THEWALT, U.; COOK, W. J.; JAIN, S. R.; SISLER, H. H.: Inorg. Chem. **12** (1973) 2304.
- [19] WEISS, J.; EISENHUTH, W.: Z. Naturforsch. **22b** (1967) 454.
- [20] WEISS, J.; EISENHUTH, W.: Z. anorg. allg. Chem. **350** (1967) 9.
- [21] HUHEEY, J. E.: Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity, 3th ed., Harper & Row, New York 1983.
- [22] VEITH, M.; BÄRNIGHAUSEN, H.: Acta Crystallogr. **B30** (1974) 1806.
- [23] WELLS, A. F.: Structural Inorg. Chem., 5th ed., Clarendon, Oxford 1984, S. 876ff.
- [24] FINK, W.: Helv. Chim. Acta **47** (1964) 498.
- [25] VEITH, M.: Angew. Chem. **87** (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **14** (1975) 263.
- [26] SHELDRIK, G.: Program for Crystal Structure Determination, Version SHELX-76.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Juni 1987.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. M. VEITH, Dr. B. BERTSCH, Fachbereich 13; Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ. des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken