

Metallorganische Verbindungen für MOCVD-Prozesse: Kristallstruktur des dimeren Addukts $[\text{Et}_3\text{As}\times\text{AsCl}_3]_2$

Crystal Structure of the Dimeric Triethylarsine-Arsenictrichloride Adduct, Dimer $[\text{Et}_3\text{As}\times\text{AsCl}_3]_2$: Synthesis, Molecular and Crystal Structure

Gerhard Baum, Arnd Greiling, Werner Massa, Benjamin C. Hui und Jörg Lorberth*

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg/Lahn

Herrn Dr. habil. E. Kurras zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **44b**, 560–564 (1989); eingegangen am 17. November 1988/23. Januar 1989

Triethylarsine-Arsenictrichloride Adduct, Synthesis, Crystal Structure

Reaction of Et_3As with AsCl_3 in *n*-pentane yields dimeric $[\text{Et}_3\text{As}\times\text{AsCl}_3]_2$ in quantitative yield; sublimation *in vacuo* affords white crystals.

X-Ray diffraction data were collected at 133 K (3149 independent observed reflections; $R = 0.029$, $R_w = 0.026$). Crystal data: monoclinic space group $\text{P}2_1/c$, $a = 761.9(8)$, $b = 1118.8(4)$, $c = 1406.0(14)$ pm; $\beta = 100.90(4)^\circ$, $Z = 2$ dimers.

The dimer contains a planar As_2Cl_6 -unit with terminal and bridging As–Cl bonds; each arsenic atom is bonded to a Et_3As molecule *via* an arsenic–arsenic bond. The dimer thus has pseudo four- and six-coordinate arsenic atoms.

Einführung

Auf der Suche nach einfachen Zugangswegen zu Organoarsenverbindungen $\text{Et}_2\text{As}-\text{X}$ ($\text{X} = \text{Alkyl}$, Cl , H), die geeignet erscheinen, hochgiftiges und in der Anwendung schwer zu kontrollierendes Arsingas AsH_3 in MOCVD-Prozessen zu ersetzen, stießen wir auf ein Schlüsselprodukt, das man jeweils bei der Komproportionierung von Triethylarsin mit Arsen-trichlorid in Molverhältnissen 2/1 bis 1/2 erhält:



Die weitere thermische Zerlegung des 1:1-Addukts in Gegenwart eines weiteren Mols Triethylarsin bzw. Arsen-trichlorid führt zu den gewünschten und als Zwischenprodukte stets in Gemischen auftretenden Arsenchloriden Et_2AsCl bzw. EtAsCl_2 [1].

Komproportionierungsreaktionen metallorganischer Derivate der schwereren Elemente aus der Gruppe 15 sind u. a. bekannt für:

Trivinylarsin [2], Triphenylarsin [3], Tris(trifluoromethyl)arsin [4], für Trimethylstibin [5] und Triphenylstibin [6] sowie für Tricyclopentadienylstibin [7], während für niedere Alkylverbindungen des Arsens

unseres Wissens keine brauchbaren Vorschriften existieren.

Komproportionierungen von Bismut werden nur für Synthesen der Cyclopentadienyle $\text{Cp}_{3-n}\text{BiX}_n$ beschrieben [8].

Die ältere Literatur [9] beschreibt ein Addukt $\text{Me}_3\text{As}\times\text{AsCl}_3$, ohne jedoch auf die chemischen oder strukturellen Besonderheiten dieser Verbindung einzugehen.

Synthese, Eigenschaften

Das Addukt $[\text{Et}_3\text{As}\times\text{AsCl}_3]_2$ zeigt einige Merkwürdigkeiten: die Verbindung bildet sich in schwach exothermer, quantitativ ablaufender Reaktion. Im Vakuum läßt es sich leicht sublimieren und liefert gut ausgebildete farblose, würfelförmige Kristalle, die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden; bei vollständiger Sublimation bleibt aber immer eine geringe Menge (*ca.* 5%) metallisches Arsen zurück. Bei Normaldruck beobachtet man unter dem Mikroskop ab 75 °C lebhafte Sublimation, bis schließlich beim Schmelzpunkt von 91 °C Zersetzung eintritt unter Bildung einer orangeroten Substanz und schwarzem Arsen; daneben werden als flüssige Produkte Et_2AsCl und EtAsCl_2 gebildet.

Im weiteren Verlauf der thermischen Komproportionierungsreaktion entwickeln sich bei 125–130 °C Gase; eine differenzierte Analyse von GC- und Massenspektren der entstandenen Produkte unter Heranziehung und Interpretation der hier mitgeteilten Struktur findet in einer folgenden Arbeit statt [1].

III. Mitteilung zu „Organometallverbindungen für MOCVD-Prozesse“. Mitteilung II: T. F. Berlitz, H. Sinning, J. Lorberth und U. Müller, Z. Naturforsch. **43b**, 744 (1988).

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Lorberth.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932-0776/89/0500-0560/\$ 01.00/0

Kristallstruktur von $[\text{Et}_3\text{As} \times \text{AsCl}_3]_2$

Die wichtigsten kristallographischen Daten und Angaben zur Lösung und Verfeinerung der Struktur sind in Tab. I zusammengestellt, Tab. II enthält die Atomparameter, Tab. III die Bindungsabstände und -winkel. Für die schweren Atome wurden anisotrope, für die H-Atome, die sämtliche lokalisiert und frei verfeinert werden konnten, isotrope Temperaturfaktoren verwendet.

Im dimeren $[\text{Et}_3\text{As} \times \text{AsCl}_3]_2$ liegen nahezu planare As_2Cl_6 -Einheiten vor, in denen jedes Arsen (hier mit As1 bezeichnet) über eine As–As-Bindung an ein Et_3As (hier: As2) gebunden ist; unter Hinzunahme des einsamen Elektronenpaares an As1 liegen deshalb im dimeren Molekül vierfach und sechsfach koordinierte Arsenatome nebeneinander vor (Abb. 1). Im Prinzip liegt hier eine ähnliche, wenngleich wesentlich weniger symmetrische Struktur vor wie in den Anionen $\text{Sb}_2\text{Br}_8^{2-}$ [10] bzw. $\text{As}_2\text{Cl}_8^{2-}$ [11].

Der Bindungsabstand As1–As2 mit 246,9(3) pm liegt zwischen dem für As_4 (gelbe Mod.) mit 243,5 pm und graues Arsen („ α -Arsen“) mit 251,7 pm, aber noch über dem Wert für $(\text{As}–\text{As})_{\text{kov}}$ mit 244 pm.

Vergleichbare Werte für Arsen–Arsen-Einfachbindungen fanden Rheingold *et al.* [12] in der „Leiterstruktur“ des Polyorganoarsins $(\text{MeAs})_n$ mit 240 pm für die „Sprosse“ und 290 pm für den län-

Tab. II. Atomparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für $[\text{Et}_3\text{As} \times \text{AsCl}_3]_2$.

$$U_{\text{äq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

Atom	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
As1	0,13053(4)	0,65928(3)	0,05347(2)	0,0149(1)
As2	−0,14957(4)	0,70297(2)	0,11093(2)	0,0130(1)
Cl1	0,04621(10)	0,43154(6)	0,11691(5)	0,0213(2)
Cl2	0,13941(9)	0,84110(6)	−0,01654(5)	0,0229(2)
Cl3	0,27682(9)	0,72338(7)	0,20337(5)	0,0239(2)
C1	−0,1809(4)	0,8749(3)	0,1140(3)	0,0213(9)
C2	−0,3495(4)	0,9119(3)	0,1502(3)	0,0247(10)
C3	−0,1302(5)	0,6452(3)	0,2440(2)	0,0211(9)
C4	−0,2720(5)	0,5575(3)	0,2599(3)	0,0305(11)
C5	−0,3613(4)	0,6368(3)	0,0299(2)	0,0220(9)
C6	−0,4282(5)	0,7080(4)	−0,0618(2)	0,0318(10)

Die anisotropen Temperaturfaktoren, die Atomkoordinaten der H-Atome und Listen der beobachteten und berechneten Strukturdaten können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53342, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

geren As–As-Abstand in der Leiter; im $(\text{AsPh})_6$ beträgt der (mittlere) Arsen–Arsen-Einfachbindungsabstand 245,9 pm [13], in der ersten Röntgenstrukturanalyse eines Lithium-Organoarsenids $[\text{Li}(\text{THF})\{\text{As}(\text{Bu}')\text{As}(\text{Bu}')_2\}]_2$ 240,3(2) [14].

Die Arsen–Kohlenstoff-Bindungslängen betragen im Mittel 194,5(4) pm, durchaus vergleichbar den

Formel	$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{As}_4\text{Cl}_6$
Kristallformat	ca. $0,3 \times 0,25 \times 0,25$ mm
Absorption	$\mu = 61,2 \text{ cm}^{-1}$, nicht korrigiert
Raumgruppe	$\text{P}2_1/c$, $Z = 2$
Gitterkonstanten	$a = 761,9(8) \text{ pm}$ $b = 1118,8(4) \text{ pm}$, $\beta = 100,90(4)^\circ$ $c = 1406,0(14) \text{ pm}$
Temperatur	133 K
Dichte	$d_c = 1,938 \text{ g cm}^{-3}$
Gerät	Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Enraf-Nonius)
Strahlung	$\text{Mo}-\text{K}_\alpha$, Graphitmonochromator
Scan-Modus	ω -Scan
Scan-Breite	$(0,9 + 0,35 \tan \theta)^\circ$ und 25% vor und nach jedem Reflex zur Untergrundmessung
Meßbereich	$2^\circ < \theta < 31^\circ$, $\pm h$, $\pm k$, $\pm l$
Reflexzahl	4001, 3149 unabhängig $> 5\sigma(F_o)$
Strukturlösung	Patterson-Methoden (SHELXS-86 [20])
Verfeinerung	mit voller Matrix, 161 Parameter (SHELX-76 [21])
Extinktionskoeff.	$\varepsilon = 0,99 \cdot 10^{-7}$ (nach [21])
Zuverlässigkeitsfaktoren	$R = 0,029$, $wR = 0,026$ ($w = 1/\sigma^2(F_o)$)

Tab. I. Kristalldaten und Meßparameter zur Strukturbestimmung von $[\text{Et}_3\text{As} \times \text{AsCl}_3]_2$.

Abstände

As1–As2	246,9(3)	As1–As1'	421,8(3)	As1–Cl1	271,4(3)
As1–Cl1'	281,4(3)	As1–Cl2	226,6(3)	As1–Cl3	230,4(3)
As2–C1	193,9(4)	As2–C3	195,9(4)	As2–C5	193,8(4)
C1–C2	152,6(5)	C3–C4	150,7(5)	C5–C6	151,9(5)

Winkel

Cl1–As1–Cl1'	80,55(5)	As1–Cl1–As1'	99,45(5)
As2–As1–Cl1	92,73(4)	As2–As1–Cl1'	79,18(4)
As2–As1–Cl2	93,61(5)	As2–As1–Cl3	86,42(4)
Cl1–As1–Cl2	90,19(5)	Cl2–As1–Cl3	93,95(5)
Cl3–As1–Cl1'	95,27(5)	As1–As2–C1	108,7(1)
As1–As2–C3	109,50(1)	As1–As2–C5	114,0(1)

Tab. III. Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] in $[\text{Et}_3\text{As} \times \text{AsCl}_3]_2$.

Werten zahlreicher bekannter Organoarsine: As–C (Me_3As) 198 pm [15], As–C (tolyl_3As) 196 pm [16] bzw. As–C in Me_4AsBr von 185–190 pm [17]. In Ph_2AsCl beträgt der mittlere As–C-Abstand 197 pm, As–Cl 226 pm [18].

Wir finden vier verschiedene Arsen–Chlor-Abstände: (As1–Cl1 bzw. $\text{As1–Cl1'}_{\text{Brücke}}$) mit 271,4(3) und 281,4(3) pm charakterisieren eine geringfügig asymmetrische Chlor-Doppelbrücke mit einem recht langen As–Cl-Abstand; das zu Cl1' in

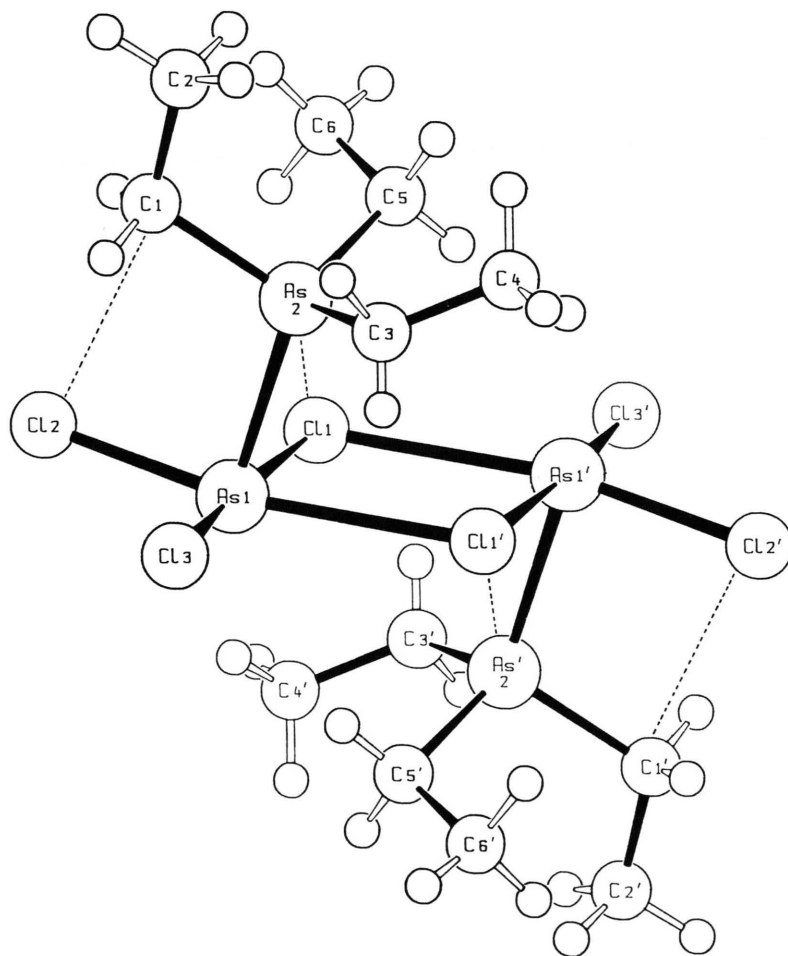


Abb. 1. Das $[\text{Et}_3\text{As} \times \text{AsCl}_3]_2$ -Molekül in Blickrichtung etwa auf die Ebene der As-Atome; willkürliche Atomradien; SCHAKAL-Zeichnung [22].

trans-Stellung befindliche Chloratom Cl2 (bzw. ebenso Cl1 *trans* → Cl2') erfährt eine Bindungsverkürzung auf 226,6(3) pm, für das zweite terminale Chloratom finden wir As1–Cl3 zu 230,4(3) pm. Die Differenz zwischen terminalen und Brücken-Bindungen beträgt 40–50 pm, der Effekt der Bindungsschwächung durch Brückenbildung ist hier besonders stark ausgeprägt.

Im AsCl₃-Kristall betragen die mittleren As–Cl-Abstände 216,4–217,0 pm [19], allerdings in einer deutlich verschiedenen geometrischen Anordnung um ein Arsenatom mit der Koordinationszahl 9 (dreifach überdachtes trigonales Prisma). Im Addukt

[Et₃As×AsCl₃]₂ liegen die 6 Atome As1, As1', Cl1, Cl1', Cl3 und Cl3' in einer Ebene; die Chloratome Cl2 bzw. Cl2' weichen um 31 pm von dieser besten Ebene ab und sind jeweils auf eine der As2(As2')-Ethylgruppen hin gerichtet.

Auch die Arsenatome As2 und As2' sind, wie aus dem Winkel As2, As1, Cl1' von nur 79,18(4)° ersichtlich, deutlich gegen die Chloratome Cl1' bzw. Cl1 geneigt: der Abstand As2–Cl1' beträgt 337,7(4) pm. Er ist damit um 37 pm geringer als die Summe der van der Waals-Radien von Arsen und Chlor mit 375 pm. Eine Wechselwirkung beider Atome als „Ankündigung“ der Bildung von Ethylarsenchloriden in einer weiteren Komproportionierungsreaktion sowie einer möglichen Eliminierung von Ethylchlorid aus dem Dimeren ist darin angedeutet. Ein Kalottenmodell des Moleküls [Et₃As×AsCl₃]₂ zeigt deutlich, daß die As₂Cl₆-Ebene nur unvollständig von den Triethylarsingruppen abgedeckt wird und Angriffsmöglichkeiten für weitere Atome oder Gruppen bietet (Abb. 2).

Experimentelles

Unter Inertgasatmosphäre werden 3,24 g (20 mmol) Et₃As, gelöst in 20 ml absol. Petrolether, vorgelegt und bei ca. 10 °C 3,62 g (20 mmol) AsCl₃ langsam zugetropft. Es findet leichte Erwärmung unter gleichzeitiger Bildung des in Petrolether unlöslichen Addukts statt. Petrolether wird bei ca. 10 °C im Vakuum abkondensiert, das Addukt bei 10⁻² torr und 35 °C (Wasserbad) sublimiert; man erhält wasserklare, kubische Kristalle neben einem weißen Feststoff. Eine geringe Menge metallischen Arsens bleibt zurück.

Fp. (Zers.): 91 °C (unkorr.).

[Et₃As×AsCl₃]₂ MG: 686,8.

Elementaranalyse für C₁₂H₃₀As₄Cl₆:

Ber. C 20,99 H 4,40,

Gef. C 20,77 H 4,11.

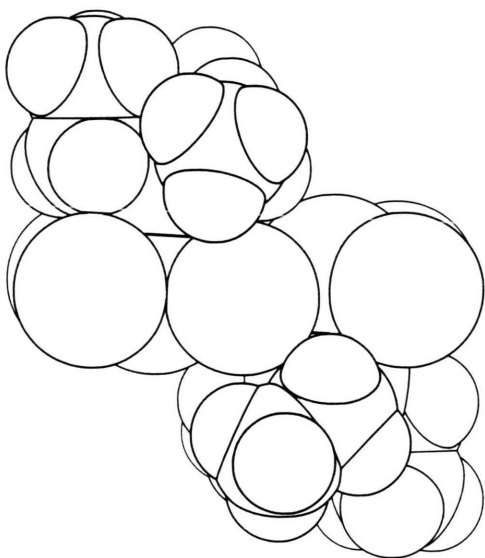


Abb. 2. Kalottenmodell des Moleküls [Et₃As×AsCl₃]₂: die As₂Cl₆-Ebene wird nur unvollständig von den Et₃As-Gruppen abgedeckt.

- [1] A. Greiling, H. Donath, B. C. Hui und J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [2] L. Maier, D. Seyferth, F. G. A. Stone und E. G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 5884 (1957).
- [3] A. Michaelis und U. Paetow, *Ann.* **233**, 91 (1886); A. Michaelis und A. Reese, *Ber.* **15**, 2876 (1882).
- [4] W. R. Cullen, *Can. J. Chem.* **41**, 317 (1963); H. J. Emeléus und R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* **1953**, 1552.
- [5] H. Weingarten und J. R. Van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2700 (1966).
- [6] M. Nunn, D. B. Sowerby und D. M. Wesolek, *J. Organomet. Chem.* **243**, C 47 (1983).
- [7] T. F. Berlitz, J. Pebler und J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* **348**, 175 (1988).
- [8] S.-H. Shin und J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [9] A. Valeur und P. Gaillot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **41**, 1318 (1927).
- [10] A. T. Mohammed und U. Müller, *Z. Naturforsch.* **40b**, 562 (1985).
- [11] A. T. Mohammed und U. Müller, *Acta Crystallogr.* **C41**, 329 (1985).
- [12] A. L. Rheingold, J. E. Lewis und J. M. Bellama, *Inorg. Chem.* **12**, 2845 (1973).
- [13] F. A. Cotton und T. R. Webb, *Inorg. Chim. Acta* **10**, 127 (1974).
- [14] A. M. Arif, R. A. Jones und K. B. Kidd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1440.
- [15] H. D. Springall und L. O. Brockway, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 996 (1938).
- [16] J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **16**, 1187 (1963).
- [17] E. Collins, D. J. Suter und F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* **1963**, 4051.
- [18] J. Trotter, *Can. J. Chem.* **40**, 1590 (1962).
- [19] J. Galy und R. Enjabert, *J. Solid State Chem.* **44**, 1 (1982).
- [20] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Program for Crystal Structure Solution, Göttingen (1986).
- [21] G. M. Sheldrick, *SHELX-76*, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge (1976).
- [22] E. Keller, *SCHAKAL-86B*, A FORTRAN Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg (1986).