

Acyl- und Alkylidenarsane. IV [1]

**Molekül- und Kristallstruktur des 2,4-Di(tert.butyl)-1,3-dimethyl-2,4-bis(trimethylsiloxy)-1,3-diarsetans**

Von G. BECKER und G. GUTEKUNST

Karlsruhe, Institut für Anorganische Chemie der Universität

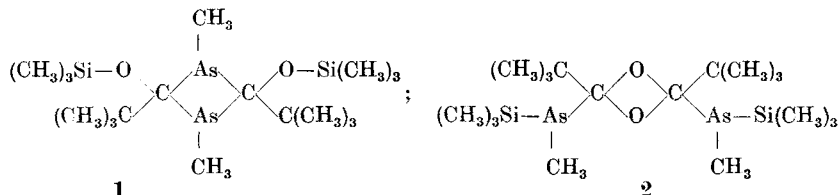
**Inhaltsübersicht.** Unter UV-Bestrahlung dimerisiert Methyl-[2,2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]arsan zum 2,4-Di(tert.butyl)-1,3-dimethyl-2,4-bis(trimethylsiloxy)-1,3-diarsetan **1**. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pbc<sub>a</sub> mit: a = 12,829(4); b = 11,931(3); c = 33,23(1) Å; Z = 8. Wie die Röntgenstrukturanalyse (R = 5,6%) zeigt, besitzt das Molekül angenähert C<sub>2</sub>-Symmetrie. Die Methylgruppen an den Arsenatomen ordnen sich mit den Trimethylsiloxygruppen oberhalb, die tert.-Butylgruppen unterhalb der leicht gewinkelten Ringebene an. Die mit 2,05 Å langen Arsen-Kohlenstoff-Bindungen weisen auf ein gespanntes Ringsystem hin. Weitere charakteristische Mittelwerte sind: As—CH<sub>3</sub> 1,96; C—O 1,40; Si—O 1,62 Å; ∠C—As—CH<sub>3</sub> 102,2° u. 99,0°; C—O—Si 156,3°; im Ring: C—As—C 85,9°; As—C—As 92,5°.

**Acyl- and Alkylidenearsines. IV. Molecular and Crystal Structure of 2,4-Di(tert.butyl)-1,3-dimethyl-2,4-bis(trimethylsiloxy)-1,3-diarsetane**

**Abstract.** On UV irradiation methyl-[2,2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propylidene]arsine dimerizes to 2,4-di(tert.butyl)-1,3-dimethyl-2,4-bis(trimethylsiloxy)-1,3-diarsetane **1**. The compound crystallizes in the orthorhombic space group Pbc<sub>a</sub> with: a = 12.829(4); b = 11.931(3); c = 33.23(1) Å; Z = 8. As it is found by a crystal structure determination (R = 5.6%) the molecule shows approximately C<sub>2</sub>-symmetry. The methyl groups at the arsenic atoms and the trimethylsiloxy groups are placed above, the tert.-butyl groups below the plane of the four membered ring which is slightly folded. The relatively long (2.05 Å) arsenic-carbon bond-distances indicate a strained ring-system. Further characteristic average values are: As—CH<sub>3</sub> 1.96; C—O 1.40; Si—O 1.62 Å; ∠C—As—CH<sub>3</sub> 102.2° and 99.0°; C—O—Si 156.3°; in the ring: C—As—C 85.9°; As—C—As 92.5°.

Alkyl- und Arylbis(trimethylsilyl)arsane reagieren mit 2,2-Dimethylpropionylchlorid über die Zwischenstufe der thermisch instabilen 2,2-Dimethylpropionyltrimethylsilylarsane [2] zu Alkyl- und Aryl-[2,2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]arsanen. Die meisten Verbindungen sind unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit beständig; nur Methyl- und Äthyl-[2,2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]arsan dimerisieren bei +20°C unter UV-Bestrahlung [1]. Da mit NMR-spektroskopischen Methoden nicht sicher entschieden werden konnte,

ob sich dabei ein Diarsetan **1** oder ein Dioxetan **2** bildet, untersuchten wir die Methylverbindung röntgenstrukturanalytisch.



### Kristalldaten und Meßtechnik

Nach dem Umkristallisieren aus Cyclopentan erhält man quaderförmige Kristalle, deren größte Flächen parallel (001) liegen. Buerger-Präzessionsaufnahmen bei 20°C zeigen die Symmetrie mmm. Die systematischen Auslöschungen (0kl:  $k = 2n + 1$ ; h0l:  $l = 2n + 1$ , hk0:  $h = 2n + 1$ ) weisen auf die zentrosymmetrische Raumgruppe Pbc<sub>a</sub> hin. Die mit den genauen Positionen von 20 Reflexen ( $40^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ ) am Diffraktometer nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinerten Gitterkonstanten sind in Tab. 1 zusammengestellt. Der verwendete Kristall hatte quaderförmige Gestalt mit den ungefähren Abmessungen 0,3 · 0,3 · 0,15 mm. Einzelheiten zur Messung sind Tab. 2 zu entnehmen. Der Kristall begann sich während der Messung langsam zu zersetzen; die Abnahme der Intensität konnte jedoch über die Standardreflexe sehr gut korrigiert werden. Nach Mittelung aller mehrfach gemessenen, L-P korrigierten Reflexe verblieben 3661 symmetrieunabhängige  $F_0$ -Werte. 540 Reflexe, die sich nicht signifikant vom Untergrund abhoben ( $F_0 < 8,0$ ), wurden als nicht beobachtet eingestuft und für die Verfeinerungszyklen auf einen  $F_0$ -Wert von 4,8 gesetzt. 338 unbeobachtete Reflexe mit  $F_c < 4,8$  blieben bei den Berechnungen unberücksichtigt.

Tabelle 1 Kristalldaten des 2,4-Di(tert.butyl)-1,3-dimethyl-2,4-bis(trimethylsilyloxy)-1,3-diarsetans **1** bei 20°C.

Orthorhombisch, Raumgruppe Pbc<sub>a</sub>; Z = 8; Raumerfüllung nach KITAJGORODSKIJ [3] 66%<sup>a</sup>); Schmp. 96°C.

$a = 12,829(4)$ ;  $b = 11,931(3)$ ;  $c = 33,226(12)$  Å;  $V = 5086,5$  Å<sup>3</sup>

<sup>a</sup>) Den Berechnungen liegen die mittleren Bindungslängen aus Tab. 5 und folgende Werte für die intermolekularen Radien (Å) zu Grunde: H 1,17; C 1,80; As 2,00; O 1,36; Si 2,10.

Tabelle 2 Daten zur Messung

Gerät: automatisch gesteuertes Vierkreisdiffraktometer Picker-FACS-1; Strahlung: CuK $\alpha$ ; Graphitmonochromator mit Reflex 002; gemessener Bereich des Reziproken Raumes: hkl ( $h, k, l \geq 0$ ) und  $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$  zwischen  $4^\circ \leq 2\theta \leq 118^\circ$ ;

Meßtechnik:  $\omega - 2\theta$ -Scan; Scanbreite  $2,5^\circ + \Delta(\theta)$ , variabel mit der Dispersion 0,3 zur Berücksichtigung der  $\alpha_1/\alpha_2$  Aufspaltung; Scan-Geschwindigkeit 2°/min, Untergrundmeßzeit 50 sec; Schwächungsfilter im gebeugten Strahl ab 10<sup>4</sup> Impulse/sec; 3 Standardreflexe innerhalb einer Periode von 50 Reflexen.

### Strukturbestimmung

Direkte Methoden mit dem Programmsystem MULTAN [4] brachten die Lösung des Phasenproblems. Ein Startsatz von 150 Reflexen ( $E > 1,4$ ) mit einer Phasenwahl, die den höchsten „combined figure of merits“ zeigte, lieferte die Positionen sämtlicher Heteroatome sowie die von elf Kohlenstoffatomen. Durch Fouriersynthesen konnten alle Schweratome lokalisiert werden. Nach

Tabelle 3 Ortskoordinaten und Parameter des Debye-Waller-Faktors für die Atome der asymmetrischen Einheit. Auf die Wiedergabe der Wasserstoffpositionen wurde aus Raumgründen verzichtet.

Atom	x	y	z	B(Å) <sup>2</sup>
As1	0,8642(1)	0,0223(1)	0,8742(1)	4,35(3)
As2	1,0686(1)	0,5803(1)	0,9128(1)	4,35(3)
Si1	1,0790(1)	0,6016(2)	0,7802(1)	4,42(7)
Si2	1,0286(1)	0,9276(2)	0,9118(1)	4,25(6)
O1	1,0526(3)	0,5821(4)	0,8274(1)	4,20(13)
O2	0,9802(3)	0,8037(3)	0,9074(1)	4,13(13)
C11	0,9971(5)	0,5367(5)	0,8598(2)	3,78(18)
C12	0,9510(4)	0,6956(5)	0,9189(2)	3,77(18)
C21	0,8655(6)	0,7462(6)	0,8355(2)	5,24(25)
C22	1,1819(6)	0,6720(6)	0,8915(2)	5,24(24)
C31	0,9813(6)	0,4097(5)	0,8559(2)	4,95(23)
C41	1,0896(7)	0,3525(6)	0,8542(3)	6,70(31)
C51	0,9218(7)	0,3614(6)	0,8918(3)	6,36(30)
C61	0,9203(6)	0,3831(6)	0,8177(3)	5,99(28)
C71	1,1617(8)	0,4875(8)	0,7589(2)	8,22(40)
C81	0,9624(8)	0,6155(8)	0,7477(3)	6,51(30)
C91	1,1570(7)	0,7321(8)	0,7782(2)	7,24(34)
C32	0,8968(5)	0,6926(6)	0,9604(2)	4,49(21)
C42	0,7958(6)	0,7612(7)	0,9584(2)	5,88(27)
C52	0,8670(6)	0,5714(7)	0,9712(2)	5,40(25)
C62	0,9700(6)	0,7380(7)	0,9922(2)	5,84(27)
C72	0,9292(7)	1,0279(7)	0,9317(3)	7,22(34)
C82	1,1465(6)	0,9346(7)	0,9446(2)	6,41(30)
C92	1,0655(8)	0,9753(8)	0,8604(3)	7,36(35)

Tabelle 4 Daten zur Anisotropie der thermischen Schwingung mit Ausnahme der Wasserstoff-Atome.

Von den Parametern  $U_{ij}$  des Temperaturfaktors  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*)]$  sind die 10<sup>4</sup>-fachen Werte aufgeführt.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
As1	3,80(3)	6,32(4)	6,41(4)	0,01(2)	-0,38(2)	0,01(3)
As2	4,38(3)	5,65(4)	6,46(4)	0,60(2)	-0,55(2)	0,90(3)
Si1	5,07(10)	6,01(10)	5,69(10)	-0,12(8)	0,79(8)	-0,17(8)
Si2	5,47(10)	4,55(9)	6,11(10)	-0,20(7)	-0,67(8)	-0,04(8)
O1	4,89(23)	5,20(23)	5,88(24)	-0,07(19)	0,48(19)	0,37(19)
O2	5,33(24)	4,47(22)	5,88(24)	-0,40(19)	-0,12(19)	0,73(19)
C11	4,26(30)	4,82(32)	5,28(33)	0,04(27)	0,35(26)	0,77(27)
C12	3,75(29)	5,53(35)	5,03(32)	-0,02(26)	-0,50(25)	0,45(27)
C21	7,22(45)	6,90(44)	5,77(38)	2,11(37)	-0,87(34)	1,66(32)
C22	3,03(30)	6,89(44)	9,96(52)	-0,29(30)	0,23(32)	-0,45(39)
C31	6,51(42)	4,32(34)	7,98(46)	-0,37(31)	0,19(36)	0,24(32)
C41	8,43(53)	4,97(41)	12,03(66)	2,51(39)	0,36(49)	-0,58(42)
C51	9,82(58)	4,92(40)	9,41(55)	-1,60(40)	1,70(46)	1,03(38)
C61	7,67(49)	6,10(42)	8,96(52)	-1,78(38)	0,17(41)	-1,39(39)
C71	10,46(68)	10,03(66)	10,72(67)	2,26(56)	4,79(56)	-0,61(54)
C81	8,01(52)	10,18(60)	6,50(44)	-0,39(46)	-0,59(40)	-0,47(43)
C91	10,77(66)	9,97(64)	6,74(47)	-2,93(54)	0,34(45)	1,20(44)
C32	5,06(35)	7,28(43)	4,71(33)	0,42(32)	0,13(27)	0,85(30)
C42	6,14(42)	8,08(50)	8,11(48)	1,22(38)	1,70(38)	0,40(40)
C52	6,00(41)	8,39(49)	6,12(41)	-0,23(37)	0,79(33)	2,01(36)
C62	7,76(49)	10,00(58)	4,42(37)	-0,65(43)	0,07(30)	-0,70(36)
C72	9,37(61)	5,33(45)	12,53(71)	1,08(42)	-0,26(53)	-1,42(46)
C82	7,55(51)	9,05(55)	7,74(49)	-2,38(43)	-2,22(40)	0,57(42)
C92	12,68(75)	7,93(54)	7,33(49)	-3,97(54)	-1,13(49)	1,77(42)

Einführung der anisotropen Temperaturfaktoren fiel der R-Wert von 12,5% auf 8,7%. Einer bei diesem Wert gerechneten Differenz-Fouriersynthese konnten die Ortskoordinaten aller Wasserstoffatome entnommen werden; sie wurden nicht verfeinert. Für ihre isotropen Temperaturfaktoren setzten wir die um 2,5 erhöhten Werte der entsprechenden Kohlenstoffatome.

Bei den genannten Verfeinerungen minimalisierten wir nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate  $\Sigma [(|F_o| - |F_c|)/\sigma]^2$  mit dem Gewichtsschema 3 des Programmsystems X-Ray [5] und den zugehörigen Parametern A = 0,2; B = 0,42; C = 50,0. Danach kommen den meisten Reflexen Einheitsgewichte zu; solche mit großen  $F_o$ -Werten und/oder kleinen  $\sin \theta$ -Werten gehen mit geringerem Gewicht ein. Nach dem letzten Verfeinerungszyklus betrug der Gütefaktor  $R = \Sigma (|F_o| - |F_c|) / \Sigma |F_o|$  5,6% für die beobachteten Reflexe allein, 5,9% für den gesamten Datensatz. Eine abschließende Differenz-Fouriersynthese zeigte eine maximale Restelektronendichte von  $1,0 \text{ e}/\text{\AA}^3$ .

In Tab. 3 und 4 sind die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse zusammengestellt. Den berechneten  $F_c$ -Werten liegen diese Daten sowie die Atomformfaktoren für neutrale Atome aus den International Tables [6] zugrunde. Für Wasserstoff wurden die Werte von STEWART, DAVIDSON und SIMPSON [7] eingesetzt.

### Molekülstruktur

Abb. 1 zeigt eine stereoskopische Darstellung des Moleküls. Das Dimere des Methyl-[2,2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]arsans liegt als Diarsetan **1** mit alternierender Anordnung von Arsen- und Kohlenstoffatomen vor; die in [1] noch diskutierte Bildung des Dioxetans **2** kann nun endgültig ausgeschlossen werden.

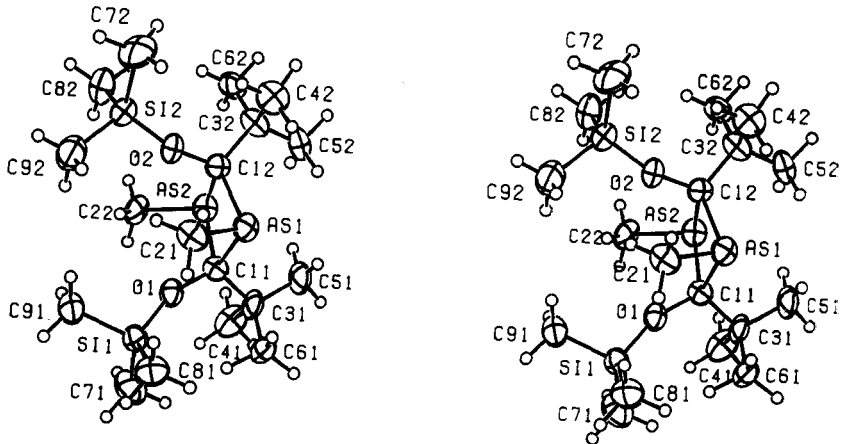


Abb. 1 Stereoskopische Darstellung eines 2,4-Di(tert.butyl)-1,3-dimethyl-2,4-bis(trimethylsiloxy)-1,3-diarsetan-Moleküls **1**. Die Zeichnung wurde mit dem Zeichenprogramm ORTEP [8] erstellt. Die Schwingungsellipsoide der Schweratome sind auf 40% verkleinert

Da die asymmetrische Einheit der Elementarzelle ein Molekül enthält, besitzt das Diarsetan kein kristallographisches Symmetrieelement. Bei eingehender Betrachtung findet man jedoch annähernd  $C_2$ -Symmetrie. Die zweizählige Achse geht durch den Mittelpunkt des Vierrings und läuft parallel zur Flächennormalen der durch die Atome As1, As2 und C11, C12 definierten Ausgleichsebene. Deshalb haben wir in beiden Molekülhälften ( $n = 1$  oder  $2$ ) einander entsprechende

Schweratome in analoger Weise gekennzeichnet. Der letzten Ziffer ist zu entnehmen, welcher Hälfte das jeweilige Schweratom angehört. Die Bezeichnung von Kohlenstoff- und zugehörigen Wasserstoffatomen (s. Tab. 3) unterscheidet sich lediglich in einer zusätzlichen Laufzahl.

Tabelle 5 Intramolekulare Bindungsabstände (Å) und -winkel (°).

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen außer der Koordinatenungenauigkeit (Tab. 3) auch den Fehlereinfluß der Gitterkonstanten (Tab. 1). Bei der Mittelwertbildung wurde die angenäherte  $C_2$ -Symmetrie des Moleküls zu Grunde gelegt. Die mittleren Abstände und Winkel (M. W.) berechnen sich aus den jeweiligen Einzelwerten einer Gruppe.

Abstand	n = 1	n = 2	M.W.
Asn—C1n	2,045(6)	2,053(6)	2,05
As1—C12	2,051(6)	—	2,05
As2—C11	—	2,054(6)	
Asn—C2n	1,959(7)	1,953(7)	1,96
C1n—On	1,399(7)	1,396(7)	1,40
C1n—C3n	1,533(9)	1,546(8)	1,54
Sin—On	1,624(5)	1,610(4)	1,62
Sin—C7n	1,865(10)	1,870(9)	1,86
Sin—C8n	1,852(10)	1,865(8)	
Sin—C9n	1,852(9)	1,861(9)	
C3n—C4n	1,548(11)	1,534(10)	1,53
C3n—C5n	1,531(11)	1,539(11)	
C3n—C6n	1,524(11)	1,512(10)	
C11—Asn—C12	86,0(2)	85,7(2)	85,9
As1—C1n—As2	92,6(2)	92,4(3)	92,5
C11—As1—C21	102,4(3)	—	102,2
C12—As2—C22	—	102,0(3)	
C12—As1—C21	98,5(3)	—	99,0
C11—As2—C22	—	99,5(3)	
Asn—C1n—C3n	113,8(4)	113,8(4)	113,8
As1—C12—C32	113,1(4)	—	112,8
As2—C11—C31	—	112,4(4)	
C1n—C3n—C4n	108,7(6)	109,2(5)	109,9
C1n—C3n—C5n	111,8(6)	110,0(5)	
C1n—C3n—C6n	110,1(6)	109,6(5)	
C4n—C3n—C5n	108,0(6)	107,5(6)	109,1
C4n—C3n—C6n	109,9(6)	111,4(6)	
C5n—C3n—C6n	108,4(6)	109,1(6)	
Asn—C1n—On	114,3(4)	113,2(4)	113,8
As1—C12—O2	110,0(4)	—	109,8
As2—C11—O1	—	109,5(4)	
On—C1n—C3n	112,6(5)	112,8(5)	112,7
C1n—On—Sin	154,8(4)	157,8(4)	156,3
On—Sin—C7n	112,4(3)	111,0(3)	111,7
On—Sin—C8n	114,1(4)	114,0(3)	114,1
On—Sin—C9n	103,5(3)	107,1(3)	106,3
C7n—Sin—C8n	107,7(4)	108,6(4)	108,2
C7n—Sin—C9n	107,0(4)	107,6(4)	
C8n—Sin—C9n	109,9(4)	108,4(4)	

In **1** stehen die Trimethylsiloxygruppen und die Methylreste an den Arsenatomen oberhalb, die tert.-Butylgruppen unterhalb des Ringgerüsts (Tab. 6). Das ähnliche 2,4-Di(tert.-butyl)-2,4-bis(trimethylsiloxy)-1,3-diphosphetan bildet sich unter Lichteinwirkung aus [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propylen]phosphan [9]. Allerdings unterscheiden sich beide Heterocyclusen in der Anordnung der Substituenten am Ring; das Diphosphetan besitzt ein Inversionszentrum [10].

Tabelle 6 Entfernung (Å) der Schweratome von der durch die Atome des Rings As1, As2, C11 und C12 definierten Ausgleichsebene

Atom	Atom	Atom	Atom
As1	0,123	As2	0,123
C31	0,968	C32	0,970
C51	2,370	C52	2,364
O1	-1,412	O2	-1,415
C71	-2,473	C72	-2,597
C91	-4,167	C92	-4,210
C11	-0,123	C12	-0,123
C41	0,850	C42	0,884
C61	0,801	C62	0,792
Si1	-2,606	Si2	-2,642
C81	-2,718	C82	-2,711

Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 5 zusammengestellt. Da sich die Einzelwerte aus beiden Molekülhälften kaum voneinander unterscheiden, werden für die folgende Diskussion meist Mittelwerte herangezogen (Abb. 2). Die in **1** ermittelten Bindungslängen weichen mit einer Ausnahme (Asn—C1n) kaum von Standardwerten [11] ab. Der Abstand zwischen den Atomen Asn und C2n beträgt wie im Pentamethylcyclopentarsan [12] 1,96 Å. Die C—O- und Si—O-Abstände liegen mit 1,40 und 1,62 Å am unteren Ende des für diese Einfachbindungen charakteristischen Bereiches. Hervorzuheben sind die mit 2,05 Å bemerkenswert langen Asn—C1n-Abstände im Ring. Wir führen sie unter anderem [10] auf eine starke intramolekulare Wechselwirkung zwischen den sich gegenüberliegenden

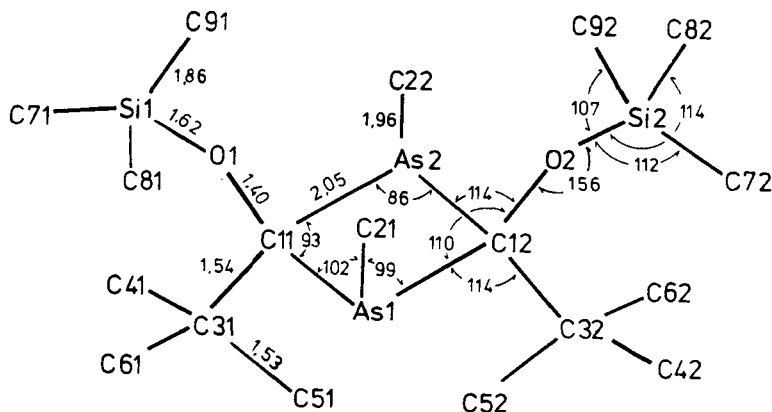


Abb. 2 Gemittelte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) in **1**

Tabelle 7 Charakteristische intra- und intermolekulare Kontaktabstände (Å). Die Tabelle enthält nur Werte, die kleiner als (Summe der van-der-Waals Radien + 0,2) sind. Bei Kontakten mit Methylgruppen sind nur die Abstände zu den jeweiligen Kohlenstoffatomen angegeben.

## a) intramolekular

As1—As2	2,96	C21—Si2	3,94	C41—Si1	3,86	C51—C52	3,71
C11—C12	2,79	C22—Si1	4,02	C42—Si2	3,91	C91—C92	4,15
As1—C22	4,16	C21—Si1	3,72	C41—C71	3,67	C91—C22	3,85
As2—C21	4,16	C22—Si2	3,69	C42—C72	3,72	C92—C21	3,84
As1—O1	2,92	As1—C31	3,01	C51—As1	3,25	C61—C71	3,87
As2—O2	2,90	As2—C32	3,03	C52—As2	3,24	C62—C72	4,03
As1—O2	2,85	As1—C32	3,01	C51—As2	3,29	C61—C81	3,66
As2—O1	2,84	As2—C31	3,00	C52—As1	3,28	C62—C82	3,62
As1—Si1	4,18	C31—O1	2,44	C61—O1	2,94	C81—C21	3,54
As2—Si2	4,18	C32—O2	2,45	C62—O2	2,93	C82—C22	3,62
C21—O1	3,11	C31—Si1	3,62	C61—Si1	3,54		
C22—O2	3,07	C32—Si2	3,65	C62—Si2	3,58		
C21—O2	2,89	C41—O1	2,92	C61—As1	3,49		
C22—O1	2,91	C42—O2	2,96	C62—As2	3,48		

## b) intermolekular

$-x + 2, -y + 2, -z + 2$		$-x + 5/2, y + 1/2, z$		$x + 1/2, -y + 3/2, -z + 2$	
C62—C72	3,98	C22—C41	3,84	C82—C52	3,98
		C82—As2	4,18		
		C82—C22	4,00	$x + 1/2, y, -z + 3/2$	
$-x + 2, y + 1/2, -z + 3/2$		C91—C71	3,89	C71—C81	4,16
C81—C61	4,14	C92—C22	4,13		
C91—C61	3,79			$-x + 3/2, y + 1/2, z$	
C92—C81	3,98			C21—C61	4,06
				C42—C51	3,76
				C72—C42	4,11
				C72—C52	4,05

## c) van-der-Waals Radien (Å) [18]

As: 2,0 (geschätzt); Si: 2,1; O: 1,5; C: 1,7; CH<sub>3</sub>: 2,0

Tabelle 8 Entfernung (Å) der Schweratome von der durch die Atome C11, C12, C31 und C32 definierten Ausgleichsebene F.

Atome		Atom		Atom		Atom	
C11	-0,008	C12	0,008	C31	0,004	C32	-0,004
As1	1,479	As2	1,483	C21	-2,261	C22	2,288
O1	0,070	O2	-0,035	Si1	-0,348	Si2	0,338
C41	1,323	C42	-1,316	C51	-0,061	C52	0,048
C61	-1,187	C62	1,196	C71	0,509	C72	-0,703
C81	-2,168	C82	2,136	C91	0,257	C92	-0,075

Arsenatomen As1 und As2 zurück; ihr Abstand ist mit 2,96 Å (Tab. 7) wesentlich kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien. Das Ringsystem ist so gespannt, daß oberhalb des Schmelzpunktes die Moleküle wieder in die monomeren Einheiten zerfallen [1].

Gegenüber dem Standardwert von ungefähr 1,95 Å verlängerte Bindungsabstände zwischen Arsen- und Kohlenstoffatomen beobachtet man auch im Dimethyl(trifluorsilyl)- (1,98 Å) [13], Di(cyano)methyl- (2,0 Å) [14] und Tris(trifluormethyl)arsan (2,05 Å) [15]. Diese Verbindungen mit stark elektronegativen Substituenten können jedoch ebenso wie Arsanliganden in Übergangsmetall-carbonylkomplexen nicht mit **1** verglichen werden.

Die Winkel im Ring weichen nur geringfügig von 90° ab; die kleineren Werte finden sich an den Arsenatomen. Der gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien mit 3,71 Å kurze intramolekulare Kontaktabstand zwischen den Methylgruppen von C51 und C52 weist auf eine gegenseitige Wechselwirkung hin, der das Molekül durch Vergrößerung der vier Asn—C1n—C3n-Winkel (n = 1 oder 2) auf 113,8° und durch Abknicken des Ringgerüsts an der As1—As2-Achse auszuweichen sucht. Der Diederwinkel zwischen den Flächen As1—C11—As2 und As1—C12—As2 beträgt 160,1° (s. auch Tab. 6).

Bei der weiteren Strukturdiskussion gehen wir von einer durch die Ringkohlenstoffatome C11 und C12 sowie durch die mittleren Kohlenstoffatome C31 und C32 der tert.-Butylgruppen definierten Ausgleichsebene F aus (Tab. 8). Die große Raumerfüllung der tert.-Butylgruppen führt nicht nur zu einer Vergrößerung der C1n—On—Sin-Winkel (n = 1 oder 2) auf 154,8° und 157,8°, sondern ist auch dafür verantwortlich, daß die Siliciumatome nach verschiedenen Seiten aus der Ebene F herausgerückt und die Trimethylsilylgruppen gleichsinnig weggedreht sind. Die Flächen C11—O1—Si1 und C12—O2—Si2 schließen mit der Ebene F Winkel von 46,6° und 43,7° ein. Die Methylgruppen von C7n an den Siliciumatomen ragen in die von den Methylgruppen C4n und C6n der tert.-Butylreste gebildeten Lücken hinein, während die Methylgruppen von C8n in Kontakt mit den Methylgruppen von C2n am jeweiligen Arsenatom und C6n der tert.-Butylgruppen treten. In beiden Molekülhälften sind die durch C1n—On—Sin und On—Sin—C9n definierten Flächen mit 160,4° (n = 1) und 156,2° (n = 2) um

Tabelle 9 Entfernung (Å) der Schweratome von der durch die Atome As1, As2, C21 und C22 definierten Ausgleichsebene

Atom		Atom		Atom		Atom	
As1	-0,037	As2	0,037	C21	0,024	C22	-0,024
C11	-1,397	C12	1,396	C31	-2,462	C32	2,499
C41	-3,229	C42	3,251	C51	-1,840	C52	1,866
C61	-3,432	C62	3,434	O1	-1,946	O2	1,908
Si1	-2,985	Si2	2,882	C71	-4,609	C72	4,405
C81	-3,358	C82	3,424	C91	-2,187	C92	1,942



die Si—O-Bindung so gegeneinander verdreht, daß wie im 4-Chlorphenylimino-(trimethylsiloxy)methyl-phenyltrimethylsilylphosphan die Si—C-Bindungen mit der On—C1n-Bindung und den freien Elektronenpaaren am Sauerstoffatom auf Lücke stehen [16]. Im Gegensatz dazu findet man im 2,4-Di(tert.-butyl)-2,4-bis-(trimethylsiloxy)-1,3-diphosphetan [10] und im Bis[(2,2-dimethyl-1-trimethylsiloxy)propylidenphosphano]methan [17] eine ekliptische Anordnung der Si—C-Bindungen und der freien Elektronenpaare. Durch die geschilderte, gegenseitige Verzahnung der Methylgruppen in einer Molekülhälfte ( $n = 1$  oder  $2$ ) wird auch das zugehörige Sauerstoffatom O1 oder O2 aus der Ausgleichsebene F geringfügig in Richtungen auf die an das Arsenatom der zweiten Molekülhälfte gebundene Methylgruppe C22 oder C21 weggedrückt, so daß sich die Winkel As1—C11—O1 und As2—C12—O2 ( $113,8^\circ$ ) von den Winkeln As1—C12—O2 und As2—C11—O1 ( $109,8^\circ$ ) um etwa vier Grad unterscheiden (Tab. 5, Abb. 2). Auf Grund ähnlicher gegenseitiger Wechselwirkungen zwischen den Methylgruppen von C81 und C21 sowie C82 und C22 weichen auch die Winkel C11—As1—C21 bzw. C12—As2—C22 ( $102,2^\circ$ ) und C12—As1—C21 bzw. C11—As2—C22 ( $99,0^\circ$ ) um einen ähnlichen Betrag von einander ab.

### Kristallstruktur

Abb. 3 zeigt die Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle. Bei Durchsicht der intermolekularen Abstände findet man mit wenigen Ausnahmen nur Kontakte zwischen Methylgruppen. Einige Werte sind in Tab. 7 zusammengestellt. Nach КИТАЙГОРОДСКИЙ [3] lassen sich Moleküle mit der Punktsymmetrie  $C_2$  nur in Ausnahmefällen dichtest packen. Sehr oft bleibt bei der Kristallisation

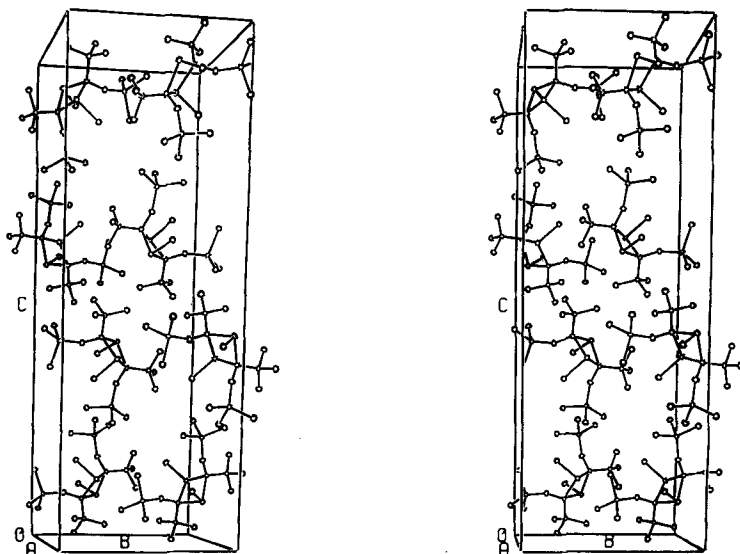


Abb. 3 Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle

die zweizählige Drehachse nicht erhalten. Auch hier tritt nur noch die Pseudosymmetrie  $C_2$  auf. Die geringfügige Abweichung von dieser Punktsymmetrie, die sich besonders in der Stellung der Trimethylsiloxygruppen bemerkbar macht, dürfte wohl auf intermolekulare, aber nicht näher zu fassende Wechselwirkungen und Packungseffekte zurückzuführen sein.

Die Messungen wurden im Institut für Kristallographie, die Berechnungen im Rechenzentrum der Universität Karlsruhe durchgeführt. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für die Bereitstellung von Sachmitteln sowie den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, und der Hans-Heinrich-Hütte, Langelsheim, für Chemikalienspenden.

## Literatur

- [1] III. Mitteilung: G. BECKER u. G. GUTEKUNST, *Z. anorg. allg. Chem.* **470**, 144 (1980).
- [2] G. BECKER u. G. GUTEKUNST, *Z. anorg. allg. Chem.* **470**, 131 (1980).
- [3] A. J. KITAJGORODSKIJ, *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, New York 1961.
- [4] Rechenprogramm MULTAN, G. GERMAIN, P. MAIN u. M. M. WOOLFSON, *Acta Crystallogr.* **A 27**, 368 (1971).
- [5] J. M. STEWART, F. A. KUNDELL u. J. C. BALDWIN, *The X-Ray System of Crystallographic Programs*, Computer Science Center, University of Maryland, College Park, Maryland 1970.
- [6] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Bd. III, The Kynoch Press, Birmingham 1968.
- [7] R. F. STEWART, E. R. DAVIDSON u. W. T. SIMPSON, *J. Chem. Phys.* **42**, 3175 (1965).
- [8] C. K. JOHNSON, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1965.
- [9] G. BECKER, M. RÖSSLER u. W. UHL, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.
- [10] G. BECKER u. W. UHL, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.
- [11] I. D. BROWN, C. P. WEISS, K. K. WU, W. L. K. HO, M. C. BROWN u. F. C. HAWTHORNE, *Bond-Index to the Determination of Inorganic Crystal Structures*, Institute for Materials Research, McMaster University, Hamilton, Ontario, Kanada 1969–1977.
- [12] J. H. BURNS u. J. Waser, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 859 (1957).
- [13] H. OBERHAMMER u. R. DEMUTH, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1121.
- [14] E. O. SCHLEMPER u. D. BRITTON, *Acta Crystallogr.* **20**, 777 (1966).
- [15] H. J. M. BOWEN, *Trans. Faraday Soc.* **50**, 463 (1954).
- [16] G. BECKER u. O. MUNDT, *Z. anorg. allg. Chem.* **459**, 87 (1979).
- [17] G. BECKER u. O. MUNDT, *Z. anorg. allg. Chem.* **443**, 53 (1978).
- [18] J. E. HUEBEEY, *Inorganic Chemistry*, S. 184, Harper and Row, Publishers, New York 1972.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Dezember 1979.

Anshr. d. Verf.: Prof. Dr. GERD BECKER u. Dr. GERHARD GUTEKUNST, Fachbereich Chemie d. Philipps-Univ., Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg