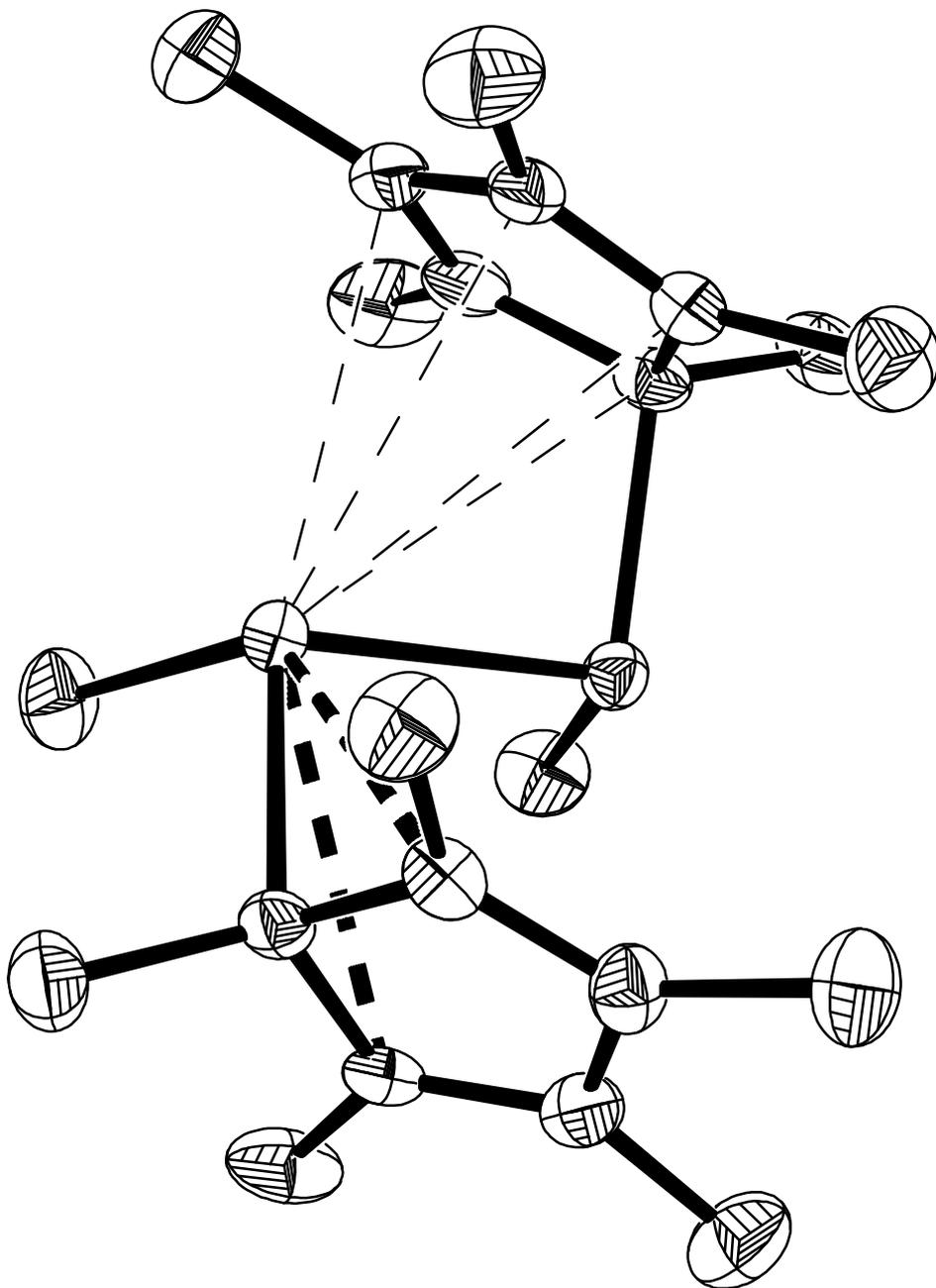


Cyclopentadienylhalogenarsenverbindungen:

Synthesebausteine mit

interessanten Molekülstrukturen



**Cyclopentadienylhalogenarsenverbindungen:
Synthesebausteine mit
interessanten Molekülstrukturen**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg

von

Klaus Megges

aus Volkmarsen

Marburg / Lahn 1997

Vom Fachbereich Chemie

der Philipps-Universität Marburg als Dissertation am 17.10.1997 angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. J. Lorberth

Zweitgutachter: Prof. Dr. W. Massa

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Oktober 1997.

**Teile dieser Arbeit sind in folgenden Artikeln veröffentlicht bzw.
zur Veröffentlichung angenommen worden:**

- Evgeni V. Avtomonov, Klaus Megges, Sigrid Wocadlo und Jörg Lorberth, *Syntheses and structures of cyclopentadienyl arsenic compounds Part I: Pentamethylcyclopentadienyl arsenic dihalides (Cp^*AsX_2 , $X = F, Cl, Br, I$), *J. Organomet. Chem.*, **524** (1996), 253-261.*
- Evgeni V. Avtomonov, Klaus Megges, Xiaowang Li, Jörg Lorberth, Sigrid Wocadlo, Werner Massa, Klaus Harms, Andrei V. Churakov und Judith A. K. Howard, *Syntheses and structures of cyclopentadienyl arsenic compounds Part II: Pentamethyl- and tetraisopropylcyclopentadienyl arsenic amido derivatives, *J. Organomet. Chem.*, **544** (1997), 79-89.*
- Klaus Megges, Evgeni V. Avtomonov und Jörg Lorberth, *Darstellung und Kristallstrukturbestimmung von 1,2-Di-*t*-butyl-1,2-diododiarsan ($t-C_4H_9AsI_2$) und Synthese von 1,2,3,4-Tetrakis(*t*-butyl)tetraarsetan ($t-C_4H_9As$)₄ über selektive Reduktion von *t*-Butylarsendiodid $t-C_4H_9AsI_2$, *Z. Naturforsch.*, **52b** (1997), 790-794.*

*Meinen Eltern
und allen guten Freunden
in Dankbarkeit
gewidmet*

Inhaltsverzeichnis

Kapitel	Seite
0 Inhaltsverzeichnis	1
1 Abkürzungen	4
2 Theoretischer Teil	6
2.1 Einleitung	6
2.2 Zielsetzung	13
2.3 <i>t</i> -Butylarsenverbindungen	15
2.3.1 Darstellung der <i>t</i> -Butylarsendihalogenide $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{AsX}_2$	17
2.3.2 Darstellung von 1,2-Di- <i>t</i> -butyl-1,2-diiododiarsan ($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{AsI}_2$)	19
2.3.3 Darstellung von Tetrakis(<i>t</i> -butyl)tetraarsetan ($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{As}_4$)	22
2.3.4 Kristallstruktur von 1,2-Di- <i>t</i> -butyl-1,2-diiododiarsan ($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{AsI}_2$)	26
2.3.5 Kristallstruktur von Tetrakis(<i>t</i> -butyl)tetraarsetan ($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{As}_4$)	29
2.4 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienylarsendihalogenide Cp^*AsX_2 und 1,2,3,4-Tetramethylcyclopentadienylarsendiiodid TCpAsI_2	33
2.4.1 Darstellung der Pentamethylcyclopentadienylarsendihalogenide Cp^*AsX_2	33
2.4.2 Darstellung von 1,2,3,4-Tetramethylcyclopentadienylarsendiiodid TCpAsI_2	36
2.4.3 Kristallstrukturen der 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienylarsendihalogenide Cp^*AsX_2 und von 1,2,3,4-Tetramethylcyclopentadienylarsendiiodid TCpAsI_2	40
2.5 1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadienylarsendihalogenide TipCpAsX_2	57
2.5.1 Darstellung der 1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadienylarsendihalogenide TipCpAsX_2	57
2.5.2 Kristallstrukturen der 1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadienylarsendihalogenide TipCpAsX_2 (X = Br, I)	63
2.6 1,2-Dicyclopentadienyl-1,2-dihalogen-diarsanverbindungen $(\text{RCpAsX})_2$	69
2.6.1 Übersicht über die Versuche zur Darstellung von 1,2-Dicyclopentadienyl-1,2-dihalogen-diarsanverbindungen $(\text{RCpAsX})_2$	71
2.6.2 Darstellung von 1,2-Dihalogen-1,2-di(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)diarsanverbindungen $(\text{Cp}^*\text{AsX})_2$ (X = Cl, Br)	72
2.6.3 Darstellung von 1,2-Diiodo-1,2-di(2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)diarsan (TCpAsI_2)	74
2.6.4 Darstellung von 1,2-Dibromo-1,2-di(1,2,3,4-tetraisopropylcyclopentadienyl)-diarsan (TipCpAsBr_2)	75

Kapitel	Seite
2.6.5 Kristallstrukturen von 1,2-Dibromo-1,2-di(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)diarsan ($\text{Cp}^* \text{AsBr}_2$), 1,2-Dibromo-1,2-di(1,2,3,4-tetraisopropylcyclopentadienyl)diarsan (TipCpAsBr_2) und 1,2-Diiodo-1,2-di(2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)diarsan (TCpAsI_2)	78
2.7 Diazadiarsetane	90
2.7.1 Bildung von Arsen-Stickstoff-Heterozyklen	90
2.7.2 Darstellung der Diazadiarsetane ($\text{Cp}^* \text{AsNMe}_2$) und (TipCpAsNMe_2)	96
2.7.3 Kristallstrukturen der Diazadiarsetane ($\text{Cp}^* \text{AsNMe}_2$) und (TipCpAsNMe_2)	100
3 Experimenteller Teil	107
3.1 Allgemeine Arbeitsmethoden	107
3.2 Analytische Methoden	108
3.3 Literaturpräparate	110
3.4 Darstellung von <i>t</i> -Butylarsendichlorid $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{AsCl}_2$	111
3.5 Darstellung von <i>t</i> -Butylarsendibromid $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{AsBr}_2$	111
3.6 Darstellung von <i>t</i> -Butylarsendiiodid $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{AsI}_2$	112
3.7 Darstellungen von 1,2-Di- <i>t</i> -butyl-1,2-diiododiarsan ($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{AsI}_2$)	113
3.8 Darstellungen von Tetrakis(<i>t</i> -butyl)arsetan ($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{As}_4$)	115
3.9 Darstellung von 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienylarsendichlorid $\text{Cp}^* \text{AsCl}_2$	116
3.10 Darstellung von 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienylarsendibromid $\text{Cp}^* \text{AsBr}_2$	117
3.11 Darstellungen von 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienylarsendiiodid $\text{Cp}^* \text{AsI}_2$	118
3.12 Darstellung von 1,2,3,4-Tetramethylcyclopentadienylarsendiiodid TCpAsI_2	120
3.13 Versuch zur Darstellung von 1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadienylarsendifluorid TipCpAsF_2	121
3.14 Darstellung von 1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadienylarsendichlorid TipCpAsCl_2	122
3.15 Darstellung von 1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadienylarsendibromid TipCpAsBr_2	123
3.16 Darstellungen von 1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadienylarsendiiodid TipCpAsI_2	125
3.17 Darstellung von 1,2-Dichloro-1,2-di(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)diarsan ($\text{Cp}^* \text{AsCl}_2$)	126
3.18 Darstellung von 1,2-Dibromo-1,2-di(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)diarsan ($\text{Cp}^* \text{AsBr}_2$)	128
3.19 Versuch zur Darstellung von 1,2-Diiodo-1,2-di(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)diarsan ($\text{Cp}^* \text{AsI}_2$)	129
3.20 Darstellung von 1,2-Diiodo-1,2-di(2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)diarsan (TCpAsI_2)	129
3.21 Darstellung von 1,2-Dibromo-1,2-di(1,2,3,4-tetraisopropylcyclopentadienyl)diarsan (TipCpAsBr_2)	131
3.22 Darstellung von 2,3-Bis(<i>N,N'</i> -dimethyldiaza)-1,2-di(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)-1,2-diarsetan $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{As}_2\text{N}_2$	132

Kapitel		Seite
3.23	Darstellung von 2,3-Bis(N,N'-dimethyldiaza)-1,2-di(1,2,3,4-tetraisopropylcyclopentadienyl)-1,2-diarsetan $C_{36}H_{64}As_2N_2$	134
4	Zusammenfassung und Ausblick	136
5	Danksagung	139
6	Anhang: Tabellen zu den Kristallstrukturbestimmungen	141
6.1	Tabellen zur Strukturbestimmung von $(t\text{-BuAsI})_2$	141
6.2	Tabellen zur Strukturbestimmung von $(t\text{-BuAs})_4$ (I)	145
6.3	Tabellen zur Strukturbestimmung von $(t\text{-BuAs})_4$ (II)	150
6.4	Tabellen zur Strukturbestimmung von Cp^*AsBr_2	155
6.5	Tabellen zur Strukturbestimmung von Cp^*AsI_2 (I)	160
6.6	Tabellen zur Strukturbestimmung von Cp^*AsI_2 (II)	165
6.7	Tabellen zur Strukturbestimmung von $TCpAsI_2$	172
6.8	Tabellen zur Strukturbestimmung von $TipCpAsBr_2$	179
6.9	Tabellen zur Strukturbestimmung von $TipCpAsI_2$	185
6.10	Tabellen zur Strukturbestimmung von $(Cp^*AsBr)_2$	191
6.11	Vorläufige Tabellen zur Strukturbestimmung von $(TCpAsI)_2$	198
6.12	Tabellen zur Strukturbestimmung von $(TipCpAsBr)_2$	202
6.13	Tabellen zur Strukturbestimmung von $(Cp^*AsNMe)_2$	209
6.14	Tabellen zur Strukturbestimmung von $(TipCpAsNMe)_2$	218
6.15	Tabellen zur Strukturbestimmung von $C_{17}H_{30}$	224
6.16	Tabellen zur Strukturbestimmung von $(C_{13}H_{10}N)_2$	230

1 Abkürzungen

all	Allyl, allylisch
(b)	breit (in NMR-Spektren)
ber.	berechnet
<i>t</i>-Bu	Tertiärbutyl
C_{all}	allylische Kohlenstoffatome in den ¹³ C-NMR-Spektren
C_{Me}	Methylkohlenstoffatom
Cp	Cyclopentadienyl
Cp[*]	Pentamethylcyclopentadienyl
C_q	Quartäre Kohlenstoffatome
cy	zyklisch(e)
d	Dublett
dd	Dublett von Dubletts
δ	Chemische Verschiebung
E	Hauptgruppenelement
Et	Ethyl
EI-MS	Elektronenstoßionisations-Massenspektrometrie
El	Hauptgruppenelement
FD-MS	Felddesorptions-Massenspektrometrie
gef.	gefunden(e)
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
HV	Hochvakuum
Hz	Hertz
Int.	Intensität
J	Kopplungskonstante
L	Ligand
LM	Lösungsmittel
M	Metallatom
M⁺	Molekülkation
m	Multipllett
Me	Methyl

m/e	Massenzahl
MO	Molekülorbital
Mod.	Modifikation
PE	Petrolether
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
<i>i</i>-Pr	Isopropyl
q	Quartett
R	organischer Rest
<i>rac</i>	racem(ische)
rel.	relativ(e)
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
sep.	Septett
Smp.	Schmelzpunkt
Kp.	Siedepunkt
t	Triplett
TCp	Tetramethylcyclopentadienyl
THF	Tetrahydrofuran
TipCp	Tetraisopropylcyclopentadienyl
X	Halogenatom

2.1 Einleitung

In den letzten Jahren hat die Organometallchemie der Hauptgruppenelemente einen großen Aufschwung erlebt. Dieser ging einher mit einer Zunahme des Wissens über Bindungsverhältnisse und Koordinationen in den Verbindungen dieser Elemente.

Die Gründe hierfür liegen vor allem im zunehmenden Einsatz von Hauptgruppenelementverbindungen in technischen Prozessen. Das Anwendungsspektrum reicht dabei von der Halbleitertechnik, in der die Verbindungen als metallorganische Precursor (Vorläufermoleküle) zur Darstellung von Halbleiterbausteinen eingesetzt werden¹, bis hin zu ihrer Verwendung als Reagenzien in der organischen und metallorganischen Synthese.

Moderne Syntheseverfahren sind ohne den Einsatz reaktiver Hauptgruppenelementorganyle kaum noch vorstellbar. Neben den schon seit langem bekannten Alkali- und Erdalkalielementverbindungen, die in Form von Grignardverbindungen oder Alkyllithiumverbindungen als Standardreagenzien sowohl im chemischen Labor als auch in großtechnischen Produktionsprozessen eingesetzt werden, hat eine große Zahl weiterer Verbindungen ihren festen Platz in technischen Syntheseverfahren gefunden.

Eine weitere wichtige Anwendung finden Hauptgruppenelementorganyle als Liganden in Übergangsmetallkomplexen. In dieser Form spielen sie als Katalysatoren in vielen chemischen Prozessen eine entscheidende Rolle². Häufig werden chiral modifizierte Verbindungen eingesetzt, die die Möglichkeit zu stereoselektiven Synthesen eröffnen.

Der Einsatz von durch Hauptgruppenelemente modifizierten Komplexliganden bietet die Gelegenheit, die Koordinationsverhältnisse, Stabilität, Reaktivität und elektronische Eigenschaften von Übergangsmetallkomplexen gezielt zu beeinflussen. Eine ganz besondere Rolle spielen hierbei Hauptgruppenelementcyclopentadienylverbindungen. Sie bieten die Möglich-

¹ G. Zimmermann, Z. Spika, T. Marschner, B. Spill, W. Stolz, E. O. Göbel, P. Gimmich, J. Lorberth, A. Greiling und A. Salzmann, *J. Crystal Growth*, **145** (1994), 512.

² I. R. Butler, W. R. Cullen, F. W. B. Einstein, S. J. Rettig und A. J. Willis, *Organometallics*, **2** (1983), 128.

W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, **500** (1996), 149.

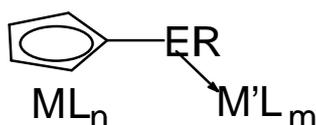
P. J. Shapiro, E. Bunel, W. P. Schaefer und J. E. Bercaw, *Organometallics*, **9** (1990), 867.

W. E. Piers, P. J. Shapiro, E. Bunel und J. E. Bercaw, *Synlett.*, **2** (1990), 74.

R. E. v. H. Spence und W. E. Piers, *Organometallics*, **14** (1995), 4617.

J. Okuda, F. J. Schattenmann, S. Wocadlo und W. Massa, *Organometallics*, **14** (1995), 789.

keit, die besonderen elektronischen und sterischen Eigenschaften des Cyclopentadienylliganden mit den Eigenschaften des Hauptgruppenelements zu kombinieren. So lassen sich z. B. gezielt Übergangsmetallkomplexe darstellen, die durch Hauptgruppenelemente zusätzlich sterisch oder elektronisch stabilisiert werden. Auch die chirale Modifikation der Komplexe oder die intermolekulare Koordination über das Hauptgruppenelement zu weiteren Übergangsmetallatomen ist so gezielt erreichbar³.



E = Hauptgruppenelement

M, M' = Übergangsmetalle

R = etwaige weitere Substituenten am Hauptgruppenelement

Die Entwicklung der Chemie der Hauptgruppenelementcyclopentadienyle war dabei eng mit der Entdeckung und strukturellen Charakterisierung des Ferrocens verbunden⁴. Die bei Ferrocen und vielen anderen Übergangsmetallcyclopentadienylverbindungen beobachteten π -Wechselwirkungen zwischen dem Metallatom und dem Cyclopentadienylliganden warfen die Frage auf, wie die entsprechenden Bindungsverhältnisse in Hauptgruppenelementcyclopentadienylverbindungen aussehen. Hierbei wurden große Unterschiede zwischen den Verbindungen der stark elektropositiven Alkali- und Erdalkalielemente und den Verbindungen der anderen Hauptgruppenelemente festgestellt. Während Alkali- und Erdalkalicyclopentadienylverbindungen ionische Strukturen besitzen⁵, weisen die entsprechenden Verbindungen der Elemente der Gruppen 14 und 15 kovalente σ -Bindungen zwischen dem Cyclopentadienylliganden und dem Hauptgruppenelement auf⁶. Die dabei beobachtete sigmatrope Umlagerung

E. Bunel, B. J. Burger und J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (1988), 976.

³ D. W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.*, **95** (1989), 41.

⁴ T. J. Kealy und P. L. Pauson, *Nature*, **168** (1951), 1039.

S. A. Miller, J. A. Tebboth und J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.*, (1952), 632.

P. F. Eiland und R. Pepinsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **74** (1952), 4971.

⁵ T. Aoyagi, H. M. M. Shearer, K. Wade und G. Whitehead, *J. Organomet. Chem.*, **175** (1979), 21.

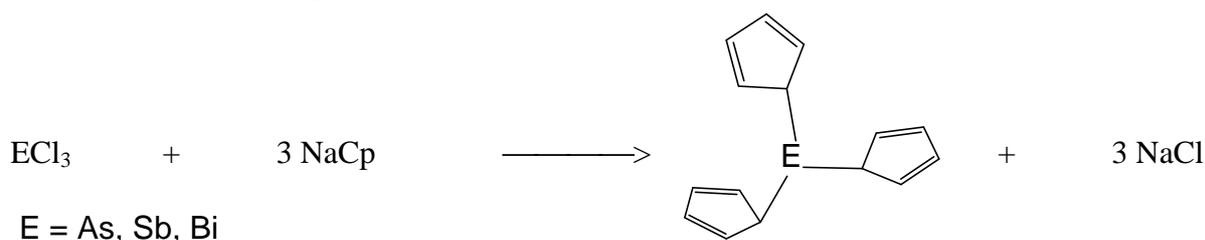
S. Harder und M. H. Prosenc, *Angew. Chem.*, **106** (1994), 1830, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33** (1994), 1744.

S. Harder und M. H. Prosenc, *Angew. Chem.*, **108** (1996), 101, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35** (1994), 97.

⁶ M. Birkhahn, P. Krommes, W. Massa und J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.*, **208** (1981), 161.

des Hauptgruppenelementrestes um den Cyclopentadienylring gab Anlaß zu weitreichenden mechanistischen Studien⁷.

Auch von Elementen der Gruppe 15 wurde in der Folgezeit eine große Zahl von Verbindungen synthetisiert. Die erste Darstellung der Tricyclopentadienylverbindungen von Arsen, Antimon und Bismut erfolgte dabei über die Umsetzung der jeweiligen Trihalogenide mit Alkalielementcyclopentadieniden.⁸



Es zeigte sich aber bald, daß die Verbindungen thermisch labile Substanzen sind. Sie zerfallen leicht durch reduktive Eliminierung des Cyclopentadienylliganden⁹. Aus diesem Grund entzogen sie sich lange Zeit einer strukturellen Charakterisierung.

NMR-Untersuchungen in Lösung zeigten ein ausgeprägtes dynamisches Verhalten in Lösung. In den NMR-Spektren der Verbindungen der leichten Elemente Phosphor und Arsen ließ sich die Umlagerungsgeschwindigkeit der Hauptgruppenelementreste durch Erniedrigung der Meßtemperatur noch soweit verlangsamen, daß diese Umlagerung beobachtet werden konnte. Im Fall der analogen Antimon- und Bismutverbindungen gelang diese Verlangsamung bereits nicht mehr. Die später durchgeführten Röntgenstrukturanalysen wiesen Verbindungen aus, in denen die Cyclopentadienylreste über eine σ -Bindung in einem η^1 -Modus an die Cyclopentadienylreste gebunden sind.

J. Lorberth, W. Massa, S. Wocadlo, I. Sarrije, S.-H. Shin und X.-W. Li, *J. Organomet. Chem.*, **485** (1995), 149.

T. F. Berlitz, H. Sinning, J. Lorberth und U. Müller, *Z. Naturforsch.*, **43b** (1988), 744.

A. Greiling, *Organoarsane: alternative Arsenquellen für Dünnschichttechnologien*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 1991.

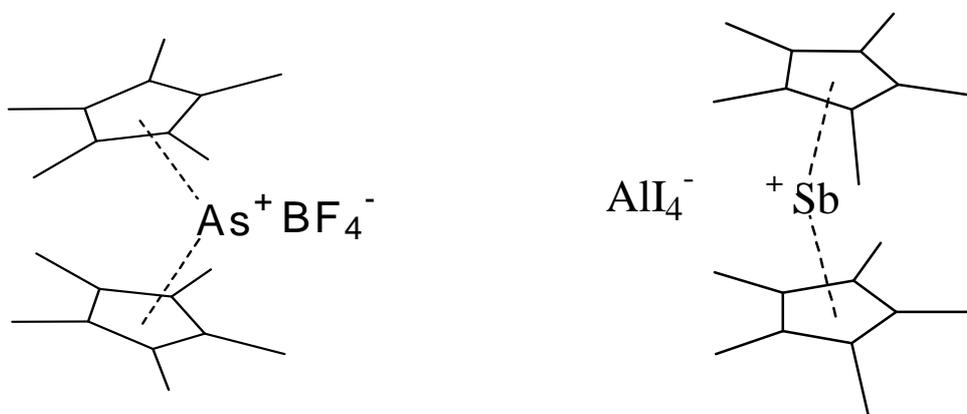
⁷ P. Jutzi, *Chem. Rev.*, **86** (1986), 983.

⁸ B. Deubzer, M. Elian, E. O. Fischer und H. P. Fritz, *Chem. Ber.*, **103** (1970), 799.

⁹ T. F. Berlitz, *Cyclopentadienyle der Elemente Hg, In, Tl und Sb: Oxidationsreaktionen und reduktive Eliminierung*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 1988.

Die Versuche, Cyclopentadienylverbindungen darzustellen, die neben dem Cyclopentadienylliganden weitere, reaktive Funktionalitäten tragen, scheiterten zunächst an der thermischen Labilität der Verbindungen. Eine Verbesserung ergab sich erst durch den Einsatz von substituierten Cyclopentadienylliganden, wie Pentamethylcyclopentadienyl- (Cp^*)¹⁰ und Tetraiso-propylcyclopentadienyl (TipCp)¹¹. Von Jutzi et al. wurde Pentamethylcyclopentadienylarsendichlorid (Cp^*AsCl_2) als erste stabile Cyclopentadienylarsendihalogenverbindung dargestellt und spektroskopisch untersucht¹². Außerdem gelang ihnen durch Reaktion von Arsen- und Antimontrifluorid mit Pentamethylcyclopentadienyllithium die Synthese von dicyclopentadienylsubstituierten Arsen- bzw. Antimonfluoriden, die durch Ionisierung mit Bortrifluorid in die kationische Form überführt werden konnten. Die durchgeführte Röntgenstrukturanalyse zeigte im Fall der Arsenverbindung ein Kation, in dem die beiden Pentamethylcyclopentadienylliganden in einer unsymmetrischen η^5 -Koordination an das Arsenatom gebunden sind¹³.

Die Strukturbestimmung der Antimonverbindung gelang erst im Jahre 1996 durch die Arbeitsgruppen Schnöckel und Sitzmann¹⁴.



¹⁰ R. B. King und M. B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.*, **8** (1967), 287.

¹¹ H. Sitzmann, *J. Organomet. Chem.*, **354** (1988), 203.

¹² P. Jutzi, H. Saleske und D. Nadler, *J. Organomet. Chem.*, **118** (1976), C8.

¹³ P. Jutzi, T. Wippermann, C. Krüger und H.-J. Kraus, *Angew. Chem.*, **95** (1983), 244, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **22** (1983), 250.

¹⁴ H. Sitzmann, Y. Ehleiter, G. Wolmershäuser, A. Ekker, C. Üffig und H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.*, **527** (1997), 209.

In der Struktur der Antimonverbindung ist eine deutlich weniger gewinkelte Anordnung der Cyclopentadienylliganden zu beobachten. Der Bindungsmodus in diesen Verbindungen war mit den herkömmlichen MO-Modellen nicht mehr zu erklären. In der Folge wurde versucht, weitere Verbindungen der Elemente der Gruppe 15 darzustellen, die ebenfalls ungewöhnliche Koordinationen der Metallatome aufweisen. Obwohl die Synthesen einer ganzen Reihe von Verbindungen gelang, konnten diese π -Wechselwirkungen anhand von Kristallstrukturbestimmungen nur bei sehr wenigen Verbindungen nachgewiesen werden. In CpSbCl_2 , CpBiCl_2 und Cp^*SbCl_2 wurden π -Wechselwirkungen beobachtet, die einen η^3 -ähnlichen Bindungsmodus nahelegten¹⁵. Im $\text{Cp}_2\text{Cp}^*\text{Bi}$ wurde sogar eine Ligandenanordnung beobachtet, die einer η^5 - η^3 - η^5 -Anordnung entspricht¹⁶.

In neuerer Zeit gelang es der Arbeitsgruppe von H. Sitzmann unter Verwendung sterisch sehr anspruchsvoller Liganden, die Verbindungen TipCpMX_2 ($M = \text{P, As, Sb, Bi}$) darzustellen und strukturell zu untersuchen¹⁷. Es wird in ihnen eine vom Phosphor zum Bismut zunehmende π -Wechselwirkung zwischen dem Liganden und dem Metallatom beobachtet. Hieraus resultiert ein Übergang von einem η^1 -Bindungsmodus im TipCpPCl_2 zu einer η^3 -Koordination im TipCpBiCl_2 .

Zusätzlich gelang in derselben Arbeitsgruppe die Synthese von Chloro-bis(1,2,4-tri(*t*-butyl)cyclopentadienyl)bismut. Aus dieser Substanz wurde durch Abstraktion des Chloridliganden mit Aluminiumtrichlorid Hexa(*t*-butyl)bismoceniumtetrachloroaluminat erhalten, dessen Kristallstruktur bestimmt wurde¹⁸. Bei der Ionisierung tritt ein Übergang von einer η^2, η^3 -Koordination des Bismutatoms im Edukt zu einer leicht asymmetrischen Bis- η^5 -Koordination im Kation auf, die auch bei der analogen Antimonverbindung zu beobachten ist. Als Erklärungsmodell wurden die leichten Polarisierbarkeiten der Metallatome und die Berücksichtigung von d-Orbitalen sowie ionische Bindungsanteile diskutiert.

¹⁵ W. Frank, *J. Organomet. Chem.*, **406** (1991), 331.

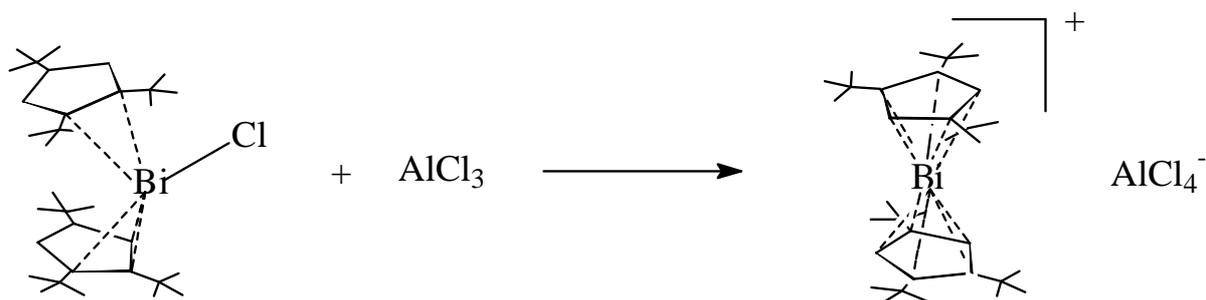
W. Frank, *J. Organomet. Chem.*, **386** (1990), 177.

R. A. Bartlett, A. H. Cowley, P. Jutzi, M. M. Olmstead und H.-G. Stammer, *Organometallics*, **11** (1992), 2837.

¹⁶ S.-H. Shin, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 1989.

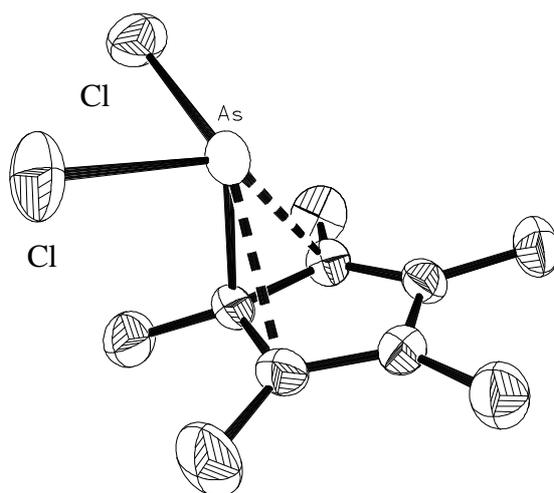
¹⁷ Y. Ehleiter, G. Wolmershäuser und H. Sitzmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622** (1996), 923.

¹⁸ G. Wolmershäuser und H. Sitzmann, *Z. Naturforsch.*, **52b** (1997), 398.



Beim Übergang zu den leichteren Homologen Arsen und Phosphor können diese Ansätze nur noch im begrenzten Maß eine zufriedenstellende Erklärung liefern, da die Polarisierbarkeit der Zentralatome und ionische Bindungsanteile abnehmen. Die Orbitalenergien der d-Orbitale liegen bei diesen beiden Elementen relativ hoch, so daß sie nur in einem sehr begrenzten Umfang zur Diskussion von Bindungsmodellen herangezogen werden können.

Insgesamt ist aber über die Bindungsverhältnisse speziell in Arsencyclopentadienylverbindungen bisher wenig bekannt. Obwohl Pentamethylcyclopentadienylarsendichlorid die am längsten bekannte Cyclopentadienylarsendihalogenverbindung ist, konnte ihre Struktur erst in jüngster Zeit bestimmt werden. Die in unserer Arbeitsgruppe durchgeführten Analysen zeigen ebenfalls eine deutliche π -Wechselwirkung zwischen dem Arsenatom und dem Cyclopentadienylliganden¹⁹.



¹⁹ E. V. Avtomonov, K. Megges, S. Wocadlo, J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.*, **524** (1996), 253.

In wieweit diese von den weiteren Substituenten am Arsenatom und von der Art und dem sterischen Anspruch des Cyclopentadienylliganden abhängt, ist noch ungeklärt. Die Synthese und strukturelle Untersuchung von Verbindungen dieser Verbindungsklasse stellt deshalb eine interessante Aufgabe sowohl unter synthetischen als auch strukturellen Gesichtspunkten dar. Sie bietet außerdem die Möglichkeit, ausgehend von den monomeren Moleküleinheiten gezielt Verbindungen aufzubauen, die zwei oder mehr Arsenatome beinhalten.

Erste vielversprechende Ansätze wurden in unserer Arbeitsgruppe bereits gemacht²⁰. Aufbauend auf diesen wird sich die Möglichkeit bieten, die Einflüsse der Wechselwirkung des Arsenatoms mit verschiedenen Cyclopentadienylliganden auf Arsen-Arsen-Bindungsverhältnisse und Arsen-Heteroatom-Bindungen zu analysieren.

²⁰ R. Becker, *Fluorierte Alkylarsane für die MOVPE und isopropylsubstituierte Cyclopentadienylarsane*, Tectum Verlag Marburg, 1995.

X.-W. Li, J. Lorberth und K. Harms, *J. Organomet. Chem.*, **483** (1994), 229.

2.2 Ziele und Struktur der Arbeit

Die chemischen und strukturellen Eigenschaften von Cyclopentadienylarsenverbindungen sind bis dato weitgehend ungeklärt. Nur an einigen wenigen Verbindungen konnten bisher Röntgenstrukturanalysen vorgenommen werden.

Zur Darstellung dieser Verbindungen werden zumeist Cyclopentadienylarsendichloride eingesetzt, die selbst bisher nur in einigen wenigen Fällen vollständig untersucht worden sind. Sie sind durch die stabilisierende Wirkung des Cyclopentadienylliganden vergleichsweise leicht handhabbare Verbindungen. Die reaktiven Halogenfunktionen eröffnen grundsätzlich die Möglichkeit, durch Substitutions- oder Redoxreaktionen eine weitere Funktionalisierung vorzunehmen.

Der Einfluß, den die Art des Halogenliganden ausübt, ist bisher kaum untersucht worden. Nach den Erfahrungen, die in anderen Bereichen der metallorganischen und organischen Chemie gemacht worden sind, sollte eine Variation des Halogensubstituenten einen erheblichen Einfluß auf das Reaktionsverhalten der Verbindungen haben. Der Austausch des relativ "harten" Chloridliganden gegen "weichere" Bromid- oder Iodidliganden sollte neue synthetische Möglichkeiten eröffnen. Die höheren Polarisierbarkeiten, geringeren Elektro-negativitäten und größeren Kovalenzradien der schweren Halogenatome führen zu anderen Bindungseigenschaften und unterschiedlichen Reaktivitäten in chemischen Reaktionen. Unter Umständen ändert sich auch die Stabilität und Handhabbarkeit der Verbindungen. Speziell ihre thermische Labilität und ihre Empfindlichkeit gegenüber Luft und Licht stellte bisher ein erhebliches präparatives Problem dar.

Es ist zu erwarten, daß durch Variation des Halogenliganden sowohl Substitutions- als auch Redoxreaktionen bei Wahl geeigneter Reaktionspartner unter milderer Bedingungen als bisher durchführbar sein werden. Hierdurch kann das Maß an unerwünschten Nebenreaktionen eventuell erheblich reduziert werden.

Die synthetischen Chancen, die der Einsatz von Organoarsendihalogeniden zum Aufbau von Verbindungen mit mehr als einem Arsenatom bietet, sind bisher kaum erforscht worden. Durch geeignete Reagenzien sollten sich in diesen gezielt Metall-Metall- oder auch Metall-Heteroatom-Bindungen knüpfen lassen. Die ersten Stufen stellen dabei dimere Spezies dar, die durch die Halogenatome noch eine weitere Funktionalität am Arsenatom tragen, die wiederum in weiteren Reaktionen genutzt werden kann.

Neben den chemischen Eigenschaften sind vor allem auch strukturelle Aspekte in Cyclopentadienylarsenverbindungen von großem Interesse. An den bisher untersuchten Verbindungen konnten interessante π -Wechselwirkungen zwischen dem Hauptgruppenelement und dem Cyclopentadienylliganden nachgewiesen werden. Die Einflüsse auf diese Koordinationen durch weitere Substituenten am Arsenatom und die Veränderungen, die sich durch Variation des Cyclopentadienylliganden erzielen lassen, sind bis heute nicht hinreichend erforscht.

Von besonderem Interesse sind in diesem Zusammenhang dimere Cyclopentadienylarsenhalogenverbindungen. In ihnen können sich durch die räumliche Nähe innerhalb eines Moleküls oder Clusters neben der Koordination des Arsenatoms zum *ipso*-Cyclopentadienylliganden noch weitere intra- und intermolekulare Koordinationen zu weiteren Cyclopentadienylliganden ergeben.

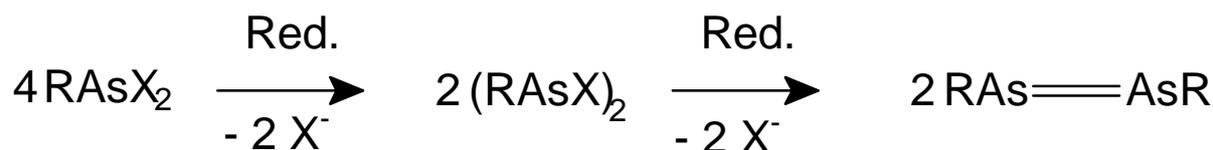
Aus diesen Gründen wird in der vorliegenden Arbeit folgende Strategie verfolgt:

1. In einem ersten Schritt werden *t*-Butylarsenhalogenide als Modellverbindungen ausgewählt und synthetisiert. Aufgrund der höheren Stabilität und leichteren Handhabbarkeit dieser Verbindungen im Vergleich zu Cyclopentadienylarsenverbindungen sind sie geeignete Testsubstanzen, um an ihnen die generelle Durchführbarkeit der geplanten Reaktionen zu überprüfen. Ausgehend von den *t*-Butylarsendihalogeniden sollen Verbindungen mit Arsen-Arsen-Bindungen dargestellt werden. Der stabilisierende Effekt durch den relativ sperrigen *t*-Butylliganden sollte sich dabei besonders positiv auswirken.
2. An zweiter Stelle steht die Auswahl verschiedener Cyclopentadienylliganden und die Synthese der entsprechenden Cyclopentadienylarsendihalogenide.
3. Nach der Synthese verschiedener Cyclopentadienylarsendihalogenverbindungen sollen aus diesen weitere Cyclopentadienylarsenverbindungen dargestellt werden. Ein besonderes Augenmerk soll dabei auf der Darstellung dimerer Dicyclopentadienyldihalogenidiarsane liegen.
4. An die durchgeführten Synthesen sollen sich strukturelle Untersuchungen der dargestellten Substanzen anhand von Röntgenstrukturanalysen anschließen. Die Strukturen sollen vor allem auf das Auftreten von zusätzlichen π -Wechselwirkungen zwischen dem Arsenatom und dem Cyclopentadienylliganden überprüft werden.

2.3 *t*-Butylarsenverbindungen

t-Butylverbindungen des Arsens sind seit langer Zeit bekannt²¹. Ihre häufige Verwendung verdanken sie ihrer leichten Zugänglichkeit und ihrer relativ hohen thermischen Stabilität. In neuester Zeit finden *t*-Butylarsenverbindungen zudem technische Verwendung als metallorganische Ausgangsverbindungen in der Entwicklung und Produktion von Halbleiterbauelementen durch die Metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE)²².

Aufgrund der guten Abschirmung des Arsenatoms durch die sperrige *t*-Butylgruppe sind diese Substanzen im Vergleich zu anderen Arsenalkylverbindungen nur mäßig oxidationsempfindlich. Ihr Einsatz als Reagenzien in der metallorganischen Synthese wird dadurch erheblich erleichtert. Die sperrige Alkylgruppe ermöglicht außerdem eine gezielte Synthese von unterschiedlich substituierten Mono- und Oligoarsenverbindungen, bei denen vor allem auch zyklische Verbindungen großes Interesse finden²³. Für die Bildung dieser zyklischen Verbindungen durch Reduktion einer Monoalkyl- oder Monoarylsensendihalogenverbindung mit unterschiedlichen Reduktionsmitteln wird ein Mechanismus postuliert, bei dem die Dihalogenarsenverbindung in einem ersten Schritt zu einem 1,2-Dialkyl- bzw. 1,2-Diaryl-1,2-dihalogendiarsan reduziert wird. In einem weiteren Reaktionsschritt wird diese Verbindung bis zum Diarsen reduziert²⁴.



²¹ F. Govaert, *Comp. Rend.*, **200** (1935), 1603.

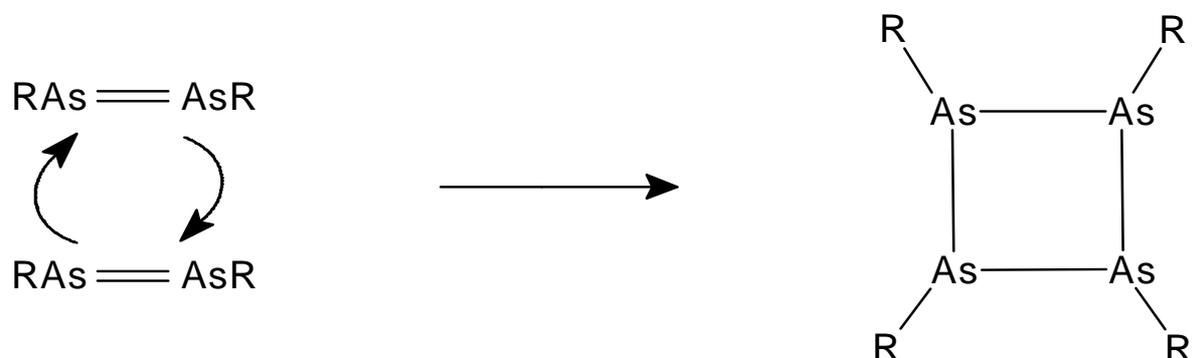
²² G. Zimmermann, Z. Spika, T. Marschner, B. Spill, W. Stolz, E. O. Göbel, P. Gimmich, J. Lorberth, A. Greiling und A. Salzmann, *J. Crystal Growth*, **145** (1994), 512.

²³ A. J. DiMaio und A. L. Rheingold, *Chem. Rev.*, **90** (1990), 169.

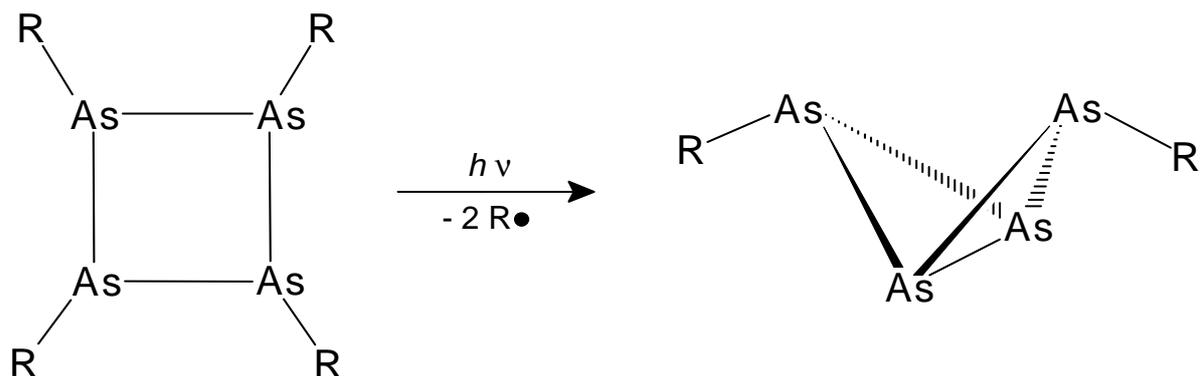
A. J. DiMaio, *Diss. Abstr. Int. B.*, **50** (1990), 5611.

²⁴ R. Becker, *Fluorierte Alkylarsane für die MOVPE und isopropylsubstituierte Cyclopentadienylarsane*, Tectum Verlag, Marburg, 1995.

In einer anschließenden schnellen Folgereaktion dimerisiert diese instabile Verbindung zum Tetraarsetan:



In einigen Fällen wird anschließend eine reduktive Eliminierung von zwei der vier organischen Substituenten beobachtet. Hierdurch ergeben sich Verbindungen mit „*Butterfly-Struktur*“. Als Beispiel für eine solche Verbindung ist $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{As}_4$ ($\text{R} = t\text{-C}_4\text{H}_9$) zu nennen, das von Baudler et al. nachgewiesen werden konnte²⁵:



Die Molekülstruktur dieser Verbindung als *exo/exo*-Isomeres konnte allerdings nur durch NMR- und massenspektrometrische Daten gefolgert werden, weil eine röntgenographische Strukturbestimmung nicht durchgeführt wurde. Ein strukturell gesichertes Beispiel für solche Arsenverbindungen ist in der oben genannten Dissertationsarbeit von R. Becker zu finden. Neben diesen Verbindungen wurden einige an ein Übergangsmetall koordinierte tetramere, bityklische Arsenverbindungen synthetisiert²⁶.

²⁵ M. Baudler und S. Wietfeldt-Haltenhoff, *Angew. Chem.*, **96** (1984), 361, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **23** (1984), 279.

²⁶ O. J. Scherer, K. Pfeiffer und G. Wolmershauser, *Chem. Ber.*, **125** (1992), 2367.

Die meisten Beispiele für Verbindungen dieser Art sind aus der Chemie phosphororganischer Verbindungen bekannt²⁷, wobei in einigen Fällen auch endo/endo- und endo/exo-Verbindungen auftreten.

Es gibt nur sehr wenige arsenorganische Verbindungen, in denen diese Struktureinheit verwirklicht wird. Der Grund dafür liegt darin, daß in diesen gespannten bicyklischen Systemen die tetraedrische Anordnung der Arsenatome des elementaren Arsens schon vorgebildet ist. Ein Zerfall dieser Verbindungen unter vollständiger Abspaltung der organischen Liganden ist dadurch begünstigt und wird in vielen Fällen beobachtet.

Trotzdem spielt die reduktive Eliminierung der organischen Liganden, die bei Arsencyclopentadienylverbindungen beobachtet wird²⁸, bei Verwendung *t*-butylsubstituierter Verbindungen eine vergleichsweise geringe Rolle. Die Arsen-Kohlenstoff-Bindung in Alkylarsenverbindungen ist erheblich schwerer spaltbar als die Bindung des Arsenatoms an einen Cyclopentadienylliganden. *t*-Butylarsenverbindungen sind deshalb gut geeignete Modellsubstanzen, um den Verlauf der Reduktionsreaktionen, ausgehend von den entsprechenden Dihalogenverbindungen, zu dimeren Dialkyldihalogen-diarsanen und letztlich zu Tetraalkyltetraarsenaten zu beobachten.

2.3.1 Darstellung der *t*-Butylarsendihalogenide $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{AsX}_2$

Als Edukte in den Synthesen von *t*-butylsubstituierten Arsenverbindungen dienen vor allem die leicht zugänglichen *t*-Butylarsendihalogenide. Den ersten Berichten über *t*-Butylarsendichlorid²⁹ folgte 1965 die Entwicklung einer Synthese, mit der sich durch Alkylierung von

²⁷ E. Niecke, R. Ruger und B. Krebs, *Angew. Chem.*, **94** (1982), 553, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **21** (1982), 544.

R. Riedel, H.-D. Hausen und E. Fluck, *Angew. Chem.*, **97** (1985), 1050, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **24** (1985), 1056.

E. Fluck, R. Riedel, H.-D. Hausen und G. Heckmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **551** (1987), 85.

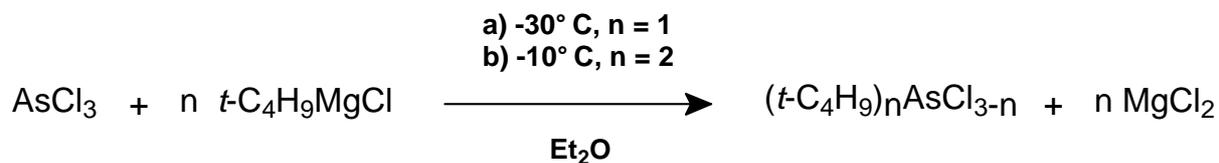
O. J. Scherer, M. Swarowsky, und G. Wolmershauser, *Organometallics*, **8** (1989), 841.

O. J. Scherer, M. Swarowsky, H. Swarowsky und G. Wolmershauser, *Angew. Chem.*, **100** (1988), 694, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27** (1988), 694.

²⁸ T. F. Berlitz, *Cyclopentadienyle der Elemente Hg, In, Tl und Sb: Oxidationsreaktionen und reduktive Eliminierung*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 1988.

²⁹ F. Govaert, *Comp. Rend.*, **200** (1935), 1603.

Arsenrichlorid bei tiefer Temperatur gezielt $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{AsCl}_2$ und $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AsCl}$ in guten Ausbeuten darstellen lassen³⁰:



Diese Methode stellt, in leicht abgewandelter Form, auch heute noch den am häufigsten beschrittenen Syntheseweg dar.

Die Darstellungen von $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{AsBr}_2$ und $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{AsI}_2$ sind in der Literatur nicht explizit beschrieben. Sie sind aber in analoger Weise aus den entsprechenden Arsenrihalogeniden und den jeweiligen Grignardverbindungen zugänglich. Probleme können dabei durch Halogen austauschreaktionen auftreten.

Diese kann man sich zunutze machen, wenn man bei der Darstellung von *t*-Butylarsendiiodid von *t*-Butylarsendichlorid ausgeht und dieses mit einer Suspension von KI in Diethylether umsetzt. Man erhält so das gewünschte Diiodid in nahezu quantitativer Ausbeute:



Es ist bei der Durchführung dieser Reaktion extrem wichtig, daß das verwendete Kaliumiodid frei von elementarem Iod ist, da ansonsten ein katalytischer Zerfall der dargestellten Verbindungen zu beobachten ist. Wird dies beachtet, so ist das Verfahren auf viele andere Arsenverbindungen, vor allem Cyclopentadienylarsenverbindungen, übertragbar. Erst bei Verwendung sterisch sehr anspruchsvoller Liganden am Arsenatom ist die Durchführung dieser Reaktion unter milden Bedingungen nicht mehr möglich.

Die dargestellten *t*-Butylarsendihalogenide sind licht- und hydrolyseempfindliche Verbindungen. Sie sind thermisch relativ stabil und nur mäßig luftempfindlich. *t*-Butylarsendichlorid und -dibromid sind bei Raumtemperatur farblose Feststoffe mit Schmelzpunkten von 48 °C ($t\text{-BuAsCl}_2$) und 31 °C ($t\text{-BuAsBr}_2$). *t*-Butylarsendiiodid ist unter diesen Bedingungen ein hellgelbes Öl, das im Tiefkühlschrank zu einem hellgelben Feststoff mit einem Schmelzbereich

³⁰ A. Tzschach und W. Deylig, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **336** (1965), 36.

von -16 bis -18°C erstarrt. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der drei Verbindungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt:

Tabelle 1: NMR-Daten der *t*-Butylarsendihalogenide

	<i>t</i> -C ₄ H ₉ AsCl ₂	<i>t</i> -C ₄ H ₉ AsBr ₂	<i>t</i> -C ₄ H ₉ AsI ₂
^1H -NMR	0.90 ppm, s, 9 H	1.02 ppm, s, 9 H	1.14 ppm, s, 9 H
^{13}C -NMR	23.4 ppm, CH ₃	24.5 ppm, CH ₃	25.9 ppm, CH ₃
	44.0 ppm, C(CH ₃)	41.3 ppm, C(CH ₃)	35.2 ppm, C(CH ₃)

In den Massenspektren treten jeweils die Signale der Molekülkationen als Peaks größter Masse auf. Das intensivste Signal bei $m/e = 57$ ist dem *t*-Butylfragment zuzuordnen. Die weiteren Signale ergeben sich aus dem Zerfall der Verbindungen unter sukzessiver Abspaltung des *t*-Butylrestes und der Halogenatome.

2.3.2 Darstellung von 1,2-Di-*t*-butyl-1,2-diiododiarsan (*t*-C₄H₉AsI)₂

Einen ersten vielversprechenden Ansatz zur Darstellung von (*t*-C₄H₉AsI)₂ stellt die Umsetzung von *t*-C₄H₉AsI₂ mit Trimethoxyphosphan dar. Diese Methode wurde von *J. R. Van Wazer et al.* erfolgreich zur Darstellung von 1,2-Diiodo-1,2-diphenyldiarsan angewandt³¹:

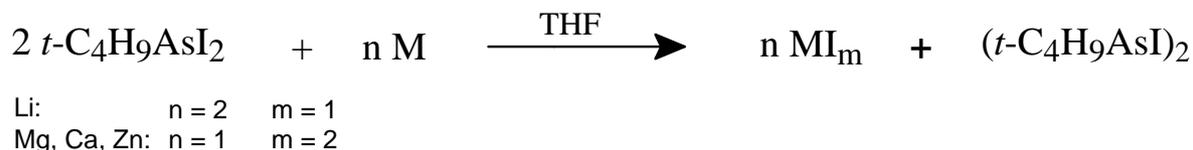


Während aus Phenylarsendiiodid auf diese Art das entsprechende Diiododiarsan erhalten wird, läßt sich diese Methode nicht auf *t*-Butylarsenverbindungen übertragen. Man erhält ein komplexes Gemisch verschiedener arsen- und phosphororganischer Verbindungen, die sich auch durch Kristallisation nicht trennen lassen.

Nach den Überlegungen in Kapitel 2.3 sollte es möglich sein, 1,2-Di-*t*-butyl-1,2-diiododiarsan als Zwischenprodukt der Reduktion von *t*-Butylarsendihalogeniden zu Tetrakis(*t*-butyl)te

³¹ M. Kuzhikalail, M. Abraham und J. R. Van Wazer, *Inorganic Chemistry*, **15**(4) (1976), 857.

traarsetan abzufangen. Die ersten Versuche wurden analog zur Darstellung des Arsetans durch *Tzschach* und *Kiesel* durchgeführt³². Als Reduktionsmittel wurden verschiedene unedle Metalle (Li, Mg, Ca, Zn) eingesetzt. Die Menge des eingesetzten Reduktionsmittels wurde dabei soweit verkleinert, daß nur jeweils ein Halogenatom abgespalten werden sollte:

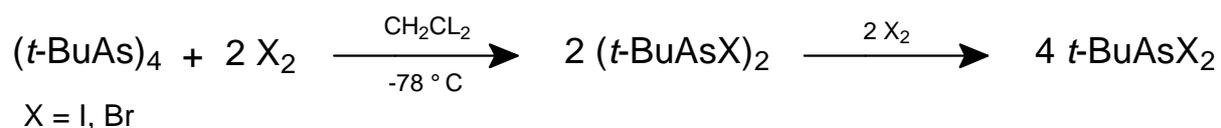


Dieser einfache Ansatz liefert keine guten Ergebnisse. Das gewünschte Produkt fällt immer nur in geringen Mengen als Nebenprodukt im Gemisch mit *t*-Butylarsendiiodid und der Arsetanverbindung an. Auch eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur (verschiedene Temperaturen zwischen -78 °C bis RT) und ein Wechsel des Lösungsmittels (Diethylether, *n*-Pentan, Petrolether, Dichlormethan und Mischungen dieser Lösungsmittel) führen zu keinen wesentlich besseren Ergebnissen. Dabei zeigt es sich, daß unterhalb von -30 °C oder in Abwesenheit von Ether diese Umsetzungen entweder extrem langsam oder überhaupt nicht mehr ablaufen.

Auch der Versuch, durch Komproportionierung von *t*-Butylarsendiiodid und Tetrakis(*t*-butyl)arsetan zu der gewünschten Verbindung zu gelangen, führt zu keinem zufriedenstellenden Resultat. In dem anfallenden Produktgemisch kann das dimere Alkylarsendiiodid nur in Spuren nachgewiesen werden.

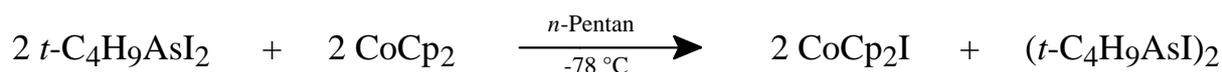
In einem weiteren Versuch, 1,2-Dihalogen-1,2-di-*t*-butyldiarsane darzustellen, wurde Tetrakis(*t*-butyl)tetraarsetan mit elementarem Brom oder Iod umgesetzt. Durch oxidative Spaltung der Arsen-Arsen-Bindungen sollte die dimere Dihalogendiarsenverbindung erhalten werden. Es zeigt sich aber, daß das gebildete Produkt gegenüber einer Weiteroxidation durch das Halogen empfindlicher ist als die Arsetanverbindung:

³² A. Tzschach und V. Kiesel, *J. prakt. Chem.*, **313** (1971), 259.



Deshalb besteht die Produktmischung vor allem aus nicht umgesetztem Arsetan und dem entsprechenden *t*-Butylarsendihalogenid.

Die gezielte Synthese eines 1,2-Di-*t*-butyl-1,2-dihalogenidiarsans gelingt erst, wenn *t*-Butylarsendiiodid mit in einem unpolaren Lösungsmittel (*n*-Pentan) gelöstem Cobaltocen zur Reaktion gebracht wird. Die hohe Reaktivität von Cobaltocen gegenüber Arseniodiden ermöglicht eine Reaktionsführung bei tiefen Temperaturen. Bei diesen reagiert Cobaltocen selektiv unter Abspaltung von zunächst nur einem Halogenatom³³. Das gebildete Cobaltoceniumsalz ist zudem leicht durch Filtration aus dem Reaktionsgemisch entfernenbar.



Dabei ist eine langsame Zugabe des Reduktionsmittels und die Art des Lösungsmittels wesentlich. Bei zu schneller Zugabe, zu hoher Reaktionstemperatur oder bei Verwendung eines gut solvatisierenden Lösungsmittels, wie z. B. THF, werden neben dem gewünschten noch andere Produkte, vor allem $(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{As})_4$, erhalten.

Auf diese Art wurde $(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{AsI})_2$ zunächst als rotes Öl erhalten. Durch Kristallisation aus *n*-Pentan konnte die Verbindung mit 69 % Ausbeute in Form roter, zerfließender Prismen erhalten werden, die sich beim Erhitzen auf über 35 °C oder unter Sauerstoffeinfluß sofort zersetzen.

Das Massenspektrum von 1,2-Di-*t*-butyl-1,2-diiiodidiarsan zeigt den M^+ -Peak mit einer Intensität von 2 %. Die weiteren Signale ergeben sich durch sukzessive Abspaltung der *t*-Butylgruppen und der Iodatome sowie durch anschließende Spaltung der Arsen-Arsen-Bindung. Das intensivste Signal bei $m/e = 57$ läßt sich dem *t*-Butylfragment zuordnen. Im ¹H-NMR-Spektrum sind zwei Singulets bei 1.40 ppm und 1.09 ppm zu sehen, die auf das Vorliegen der Verbindung in zwei diastereomeren Formen hindeuten. Dem entspricht das ¹³C-NMR-Spektrum mit Signalen bei 25.5 ppm (CH₃) und 30.2 ppm (C(CH₃)₃) sowie 23.9 ppm (CH₃) und

³³ X.-W. Li, J. Lorberth und K. Harms, *J. Organomet. Chem.*, **483** (1994), 229.

29.3 ppm ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), die der *meso*- und der *rac*-Form zugeordnet werden können (Abb. 1):

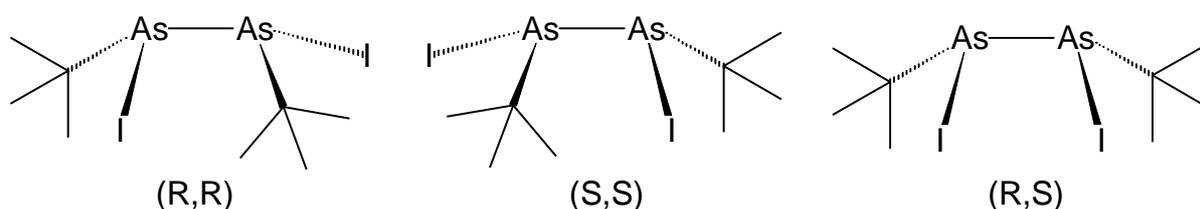
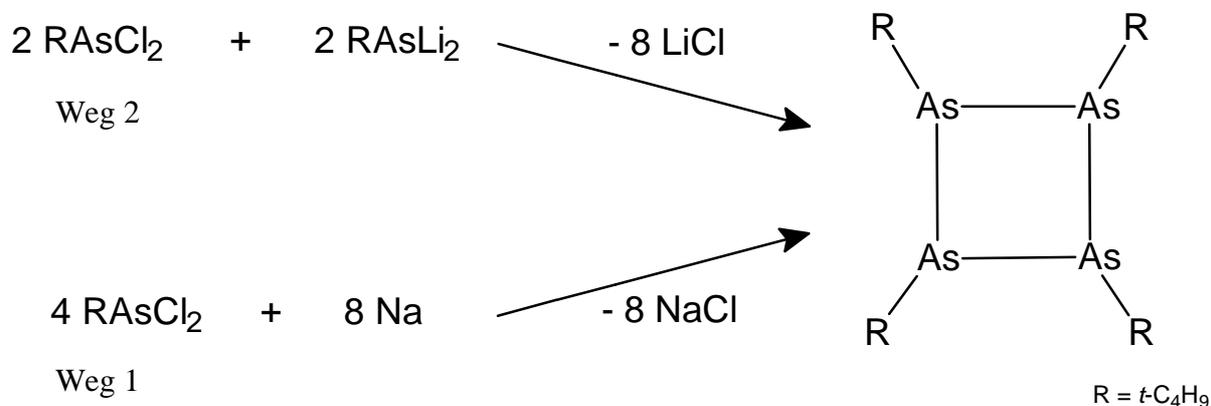


Abbildung 1: Diastereomere Formen von 1,2-Di-*t*-butyl-1,2-diiodoarsan ($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{AsI}_2$)

2.3.3 Darstellung von Tetrakis(*t*-butyl)tetraarsetan ($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{As}_4$)

Tetrakis(*t*-butyl)tetraarsetan wurde erstmals von *Tzschach* und *Kiesel* durch Reduktion von *t*-Butylarsendichlorid mit Natrium synthetisiert³⁴ (Weg 1). Eine andere Synthese wurde später von *Mundt et al.* entwickelt³⁵. In dieser wurde *t*-Butylarsendichlorid mit Dilithium-*t*-butylarsan zur Reaktion gebracht (Weg 2):



Die Autoren kommen in den von ihnen vorgenommenen Strukturbestimmungen zu teilweise unterschiedlichen Ergebnissen. Außerdem lieferten ihre Synthesemethoden das gewünschte Produkt nur in mäßigen Ausbeuten oder verunreinigt mit Nebenprodukten. Eine erhebliche Verbesserung kann erreicht werden, wenn als Edukt anstelle der Dichloroarsenverbindung das

³⁴ A. Tzschach und V. Kiesel, *J. prakt. Chem.*, **313** (1971), 259.

³⁵ O. Mundt, G. Becker, H.-J. Wessely, H. J. Breunig und H. Kischkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **486** (1982), 70.

entsprechende Diiodid eingesetzt wird. Dieses lässt sich unter milden Bedingungen mit verschiedenen Reduktionsmitteln in guten Ausbeuten zum Arsetan umsetzen. Eine Übersicht über die optimierten Versuchsergebnisse bietet Tabelle 2:



Tabelle 2: Optimierte Versuchsbedingungen zur Synthese von (*t*-BuAs)₄

M	m	n	Reaktionstemperatur T [°C]	Ausbeute [%]
Li	1	4	-10	80
Mg	2	2	0	87
Ca	2	2	-10	92
Zn	2	2	-10	98
CoCp ₂	1	4	-78	96

Die analytischen Daten decken sich weitestgehend mit den Literaturangaben³⁶. Anstelle eines Schmelzpunktes kann Sublimation bei 145 °C beobachtet werden. Im kristallinen Zustand ist die Verbindung entgegen den Literaturberichten nur sehr mäßig oxidationsempfindlich. Selbst nachdem Kristalle über mehrere Monate an der Luft gestanden hatten, konnte von ihnen nach Abwaschen mit Ethanol ohne Rekristallisation eine Kristallstrukturbestimmung vorgenommen werden. Beim Rühren in CH₂Cl₂ mit Bis(trimethylsilyl)peroxid zeigte die Verbindung bei Raumtemperatur innerhalb einer Woche keine merkliche Reaktion.

Diese Stabilität ist auf die gute sterische Abschirmung der reaktiven Arsenzentren durch die sperrigen Alkylgruppen zurückzuführen, die anhand der im nächsten Kapitel beschriebenen Kristallstruktur von Tetrakis(*t*-butyl)tetraarsetan deutlich werden wird. Durch diese Abschirmung werden nukleophile und oxidative Angriffe an den Arsenatomen erheblich erschwert.

Das Massenspektrum der Verbindung zeigt den M⁺-Peak mit einer Intensität von 7 %. Weitere Signale sind bei m/e = 414 [6 %, (*t*-C₄H₉)₂As₄⁺], 396 [3 %, (*t*-C₄H₉ As)₃⁺], 359 [11 %, (*t*-C₄H₉)₂As₄⁺], 57 (100 %, C₄H₉⁺), und 41 (13 %, C₃H₅⁺) zu sehen.

³⁶ O. Mundt, G. Becker, H.-J. Wessely, H. J. Breunig und H. Kischkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **486** (1982), 70.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei 1.36 ppm, das den Protonen der Methylgruppen zuzuordnen ist. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird das Signal der quartären Kohlenstoffatome bei 30.7 ppm von dem der Methylgruppen überlagert. Den NMR-Spektren entspricht eine Struktur mit den Alkylsubstituenten in einer pseudo-äquatorialen all-*trans*-Konfiguration, wodurch sich die *t*-Butylgruppen in jeweils magnetisch äquivalenter Umgebung befinden:

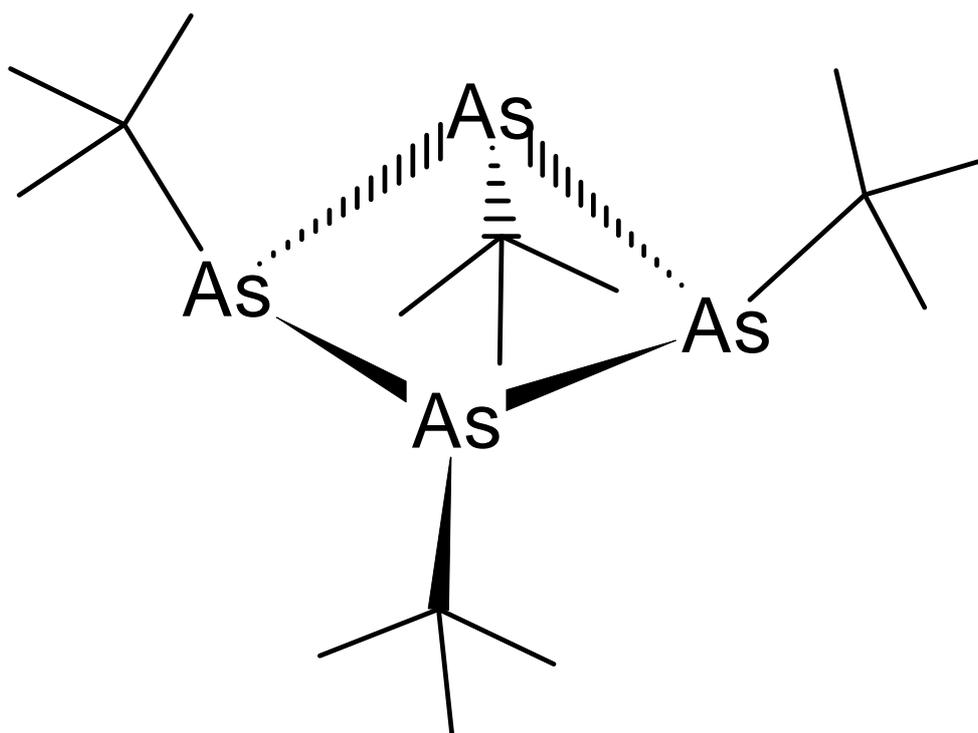


Abbildung 2: All-*trans*-Konfiguration in $(t\text{-BuAs})_4$

Die Bildung der Arsetanverbindung sollte nach den in Kapitel 2.3 angestellten Überlegungen durch eine [2+2]-Cycloaddition aus einem intermediär gebildeten Diarsen hervorgehen. Diese reaktive Zwischenstufe müßte durch chemische Abfangreaktionen nachgewiesen werden können. Eine solche Reaktion stellt die Umsetzung mit Diazoverbindungen dar. Es zeigt sich jedoch, daß bei der Reaktion von *t*-Butylarsendiiodid mit Zinkstaub (-30 °C, THF) zugesetztes Diphenyldiazomethan nicht mit dem entstehenden Di-*t*-butyldiarsen reagiert, sondern durch das Zinkmetall zum Tetraphenylketazin reduziert wird. Anhand einer Röntgenstrukturanalyse konnte die Verbindung identifiziert werden:

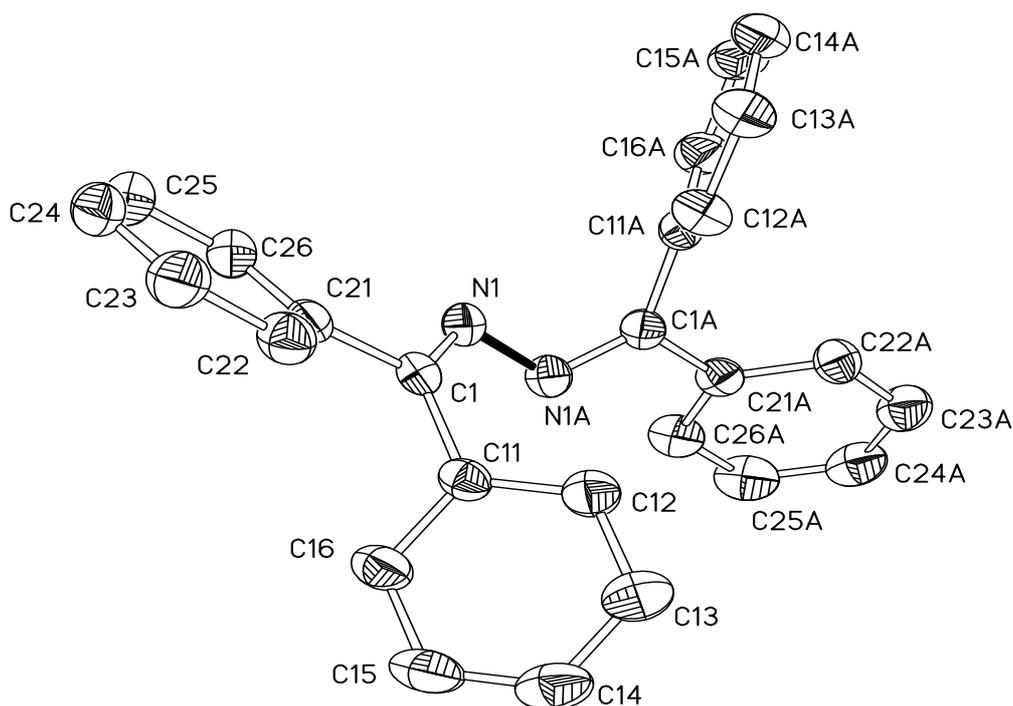


Abbildung 3: Molekülplot von Tetraphenylketazin. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Neben Tetraphenylketazin sind *t*-Butylarsendiiodid und Tetrakis(*t*-butyl)tetraarsetan als Hauptprodukte in der Produktmischung nachweisbar. Die Strukturdaten von Tetraphenylketazin sind im Anhang zu finden.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß Dialkyldihalogen-diarsane isolierbare, stabile Zwischenprodukte der Reduktionsreaktionen von Alkylarsendiiodiden zu Tetraalkyltetraarsetanen sind. Die beschriebenen Reaktionen sind gut geeignet, sowohl zyklische Arsenverbindungen als auch die präparativ sehr wertvollen 1,2-Dialkyl-1,2-diioddiarsane zu synthetisieren.

Die zyklischen Arsenverbindungen stellen vielversprechende Liganden in der Übergangsmetallkomplexchemie dar³⁷. Die 1,2-Dialkyl-1,2-diioddiarsane sind aufgrund der beiden reaktiven Halogensubstituenten wertvolle Ausgangsstoffe zur Synthese von asymmetrisch substituierten Diarsanen. Außerdem bietet sich die Möglichkeit, sie zum Aufbau interessanter Hauptgruppenelementclusterverbindungen einzusetzen.

³⁷ A. J. DiMaio und A. L. Rheingold, *Chem. Rev.*, **90** (1990), 169.

A. J. DiMaio, *Diss. Abstr. Int. B.*, **50** (1990), 5611.

Die ersten durchgeführten Versuche, die während der Reaktion intermediär gebildeten Verbindungen mit Arsen-Arsen-Doppelbindungen chemisch abzufangen, scheiterten zwar bisher, doch ist bereits ein Beispiel für eine solche Verbindung bekannt. 1,2-Di(1,2,3,4-tetraisopropylcyclopentadienyl)diarsen ist als Kokristall mit 1,3-Bis(1,2,3,4-tetraisopropylcyclopentadienyl)tetraarsabicyclobutan strukturell untersucht worden³⁸.

2.3.4 Kristallstruktur von 1,2-Di-*t*-butyl-1,2-diiododiarsan ($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{AsI}$)₂

Die Kristallstruktur von ($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{AsI}$)₂ wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt. In Abbildung 4 ist das Molekül in der gemessenen *meso*-Form dargestellt:

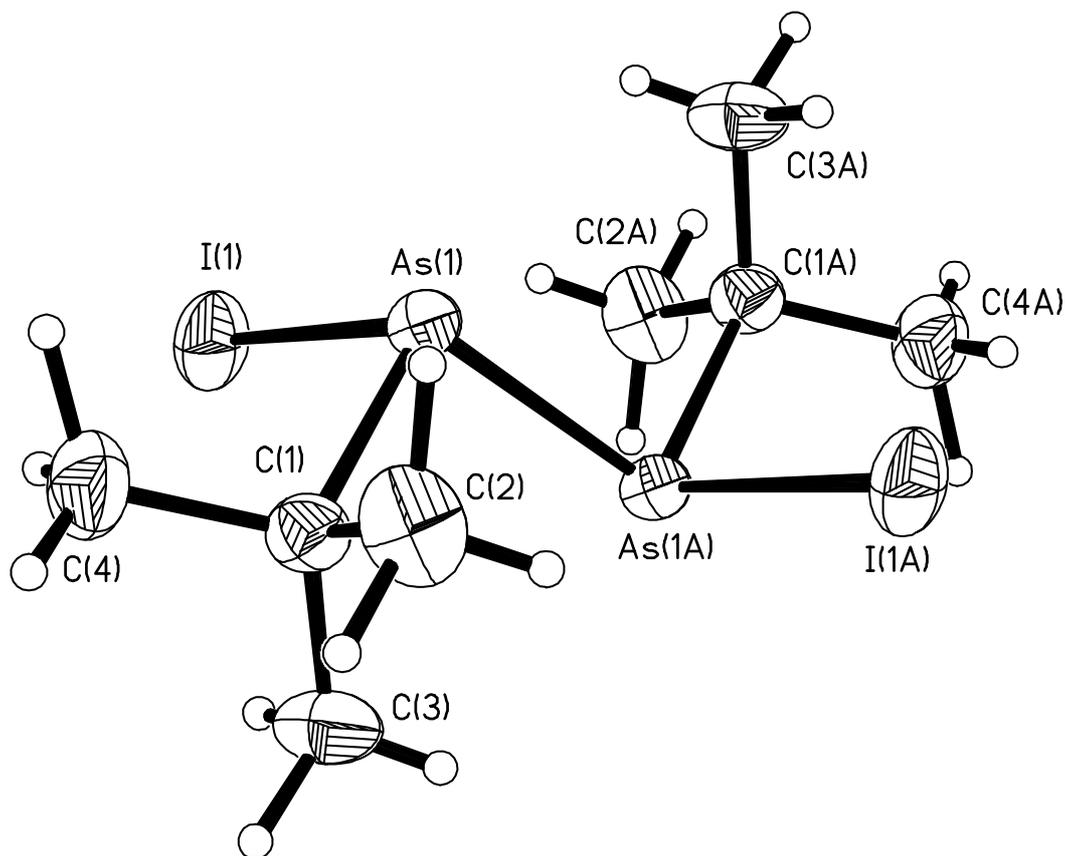


Abb. 4: *meso*-($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{AsI}$)₂. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

³⁸ K. Megges, R. Becker, E. V. Avtomonov, S. Wocadlo, W. Massa, J. Lorberth, Manuskript in Vorbereitung.

Das Molekül besitzt ein Inversionszentrum. Die Geometrie am Arsenatom ist verzerrt pyramidal, wobei die Winkel gegenüber dem Tetraederwinkel deutlich verkleinert sind. Dies ist auf den sterischen Einfluß der großen Substituenten am Arsenatom und den “*s*-Charakter“ des freien Elektronenpaares zurückzuführen.

Der Arsen-Arsen-Abstand von 2.463(1) Å stimmt gut mit anderen in der Literatur veröffentlichten Abständen in dimeren Arsenverbindungen überein und ist nur unwesentlich länger als in zyklischen Arsenverbindungen³⁹. Auch der Arsen-Kohlenstoff-Abstand von 2.018(6) Å korreliert gut mit den Abständen, die normalerweise bei diesen Verbindungen gefunden werden. Der Arsen-Iod-Abstand von 2.588(1) Å ist zwar etwas länger als im AsI₃ (2.557 Å)⁴⁰, aber er ist immer noch merklich kürzer als in einigen anderen Organoarsen-diiodiden⁴¹.

Die Geometrie der Alkylgruppen zeigt keine Besonderheiten. In Tabelle 3 sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel zusammengefaßt:

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für (*t*-C₄H₉AsI)₂

C ₈ H ₁₈ As ₂ I ₂		C ₈ H ₁₈ As ₂ I ₂	
I(1)-As(1)	2.588(1)	C(1)-As(1)-As(1a)	101.76(18)
As(1)-C(1)	2.018(6)	C(1)-As(1)-I(1)	98.96(18)
As(1)-As(1a)	2.463(1)	As(1a)-As(1)-I(1)	92.88(3)
C(1)-C(2)	1.518(10)	C(3)-C(1)-C(4)	109.3(6)

³⁹ X.-W. Li, J. Lorberth und K. Harms, *J. Organomet. Chem.*, **483** (1994), 229.

G. Becker, G. Gutekunst und C. Witthauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **486** (1982), 90.

O. Mundt, H. Riffel, G. Becker und A. Simon, *Z. Naturforsch.*, **43 b** (1988), 952.

O. Mundt, G. Becker, H.-J. Wessely, H. J. Breunig und H. Kischkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **486** (1982), 70.

⁴⁰ Y. Morino, T. Ukaji und T. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **39** (1966), 71.

⁴¹ E. V. Avtomonov, K. Megges, S. Wocadlo, J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.*, **524** (1996), 253.

Die Packung der Moleküle im Kristall ist in Abb. 4 dargestellt:

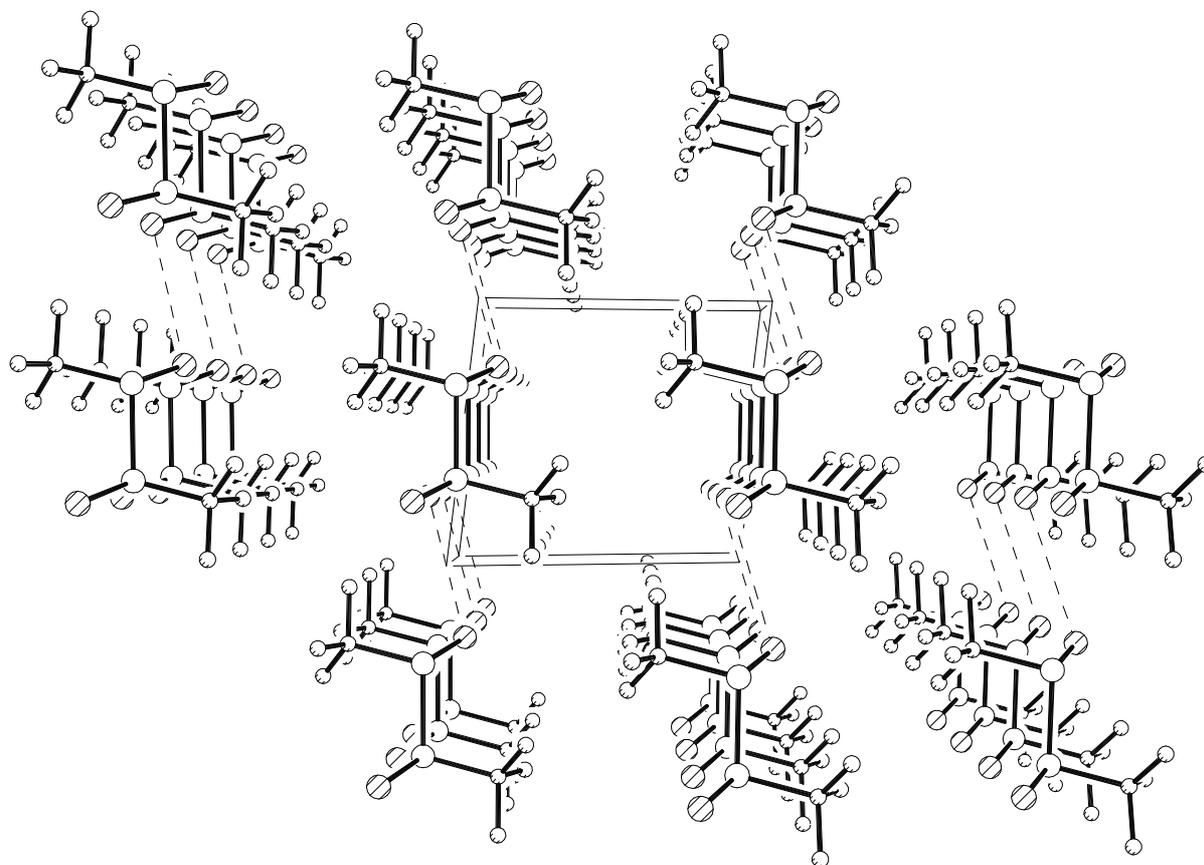


Abbildung 4: Packung von $(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{AsI})_2$ im Kristall (Blickrichtung $[100]$).

Die Moleküle sind in parallelen Schichten angeordnet. Zwischen den Schichten existieren keine Kontakte. In den Schichten liegen über Iodatome verbrückte Zickzackketten von Molekülen vor. Die Abstände der benachbarten Iodatome sind mit 4.167 \AA etwas größer als die Summe der *van-der-Waals*-Radien (3.96 \AA)⁴².

⁴² A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68** (1964), 441.

2.3.5 Kristallstruktur von Tetrakis(*t*-butyl)tetraarsetan ($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{As}$)₄

Die Kristallstruktur wurde durch zwei Röntgenstrukturanalysen bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ und bei $+25\text{ }^\circ\text{C}$ bestimmt. In Abb. 5 ist eine Abbildung des Moleküls unter zwei verschiedenen Blickwinkeln wiedergegeben (Messung bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$):

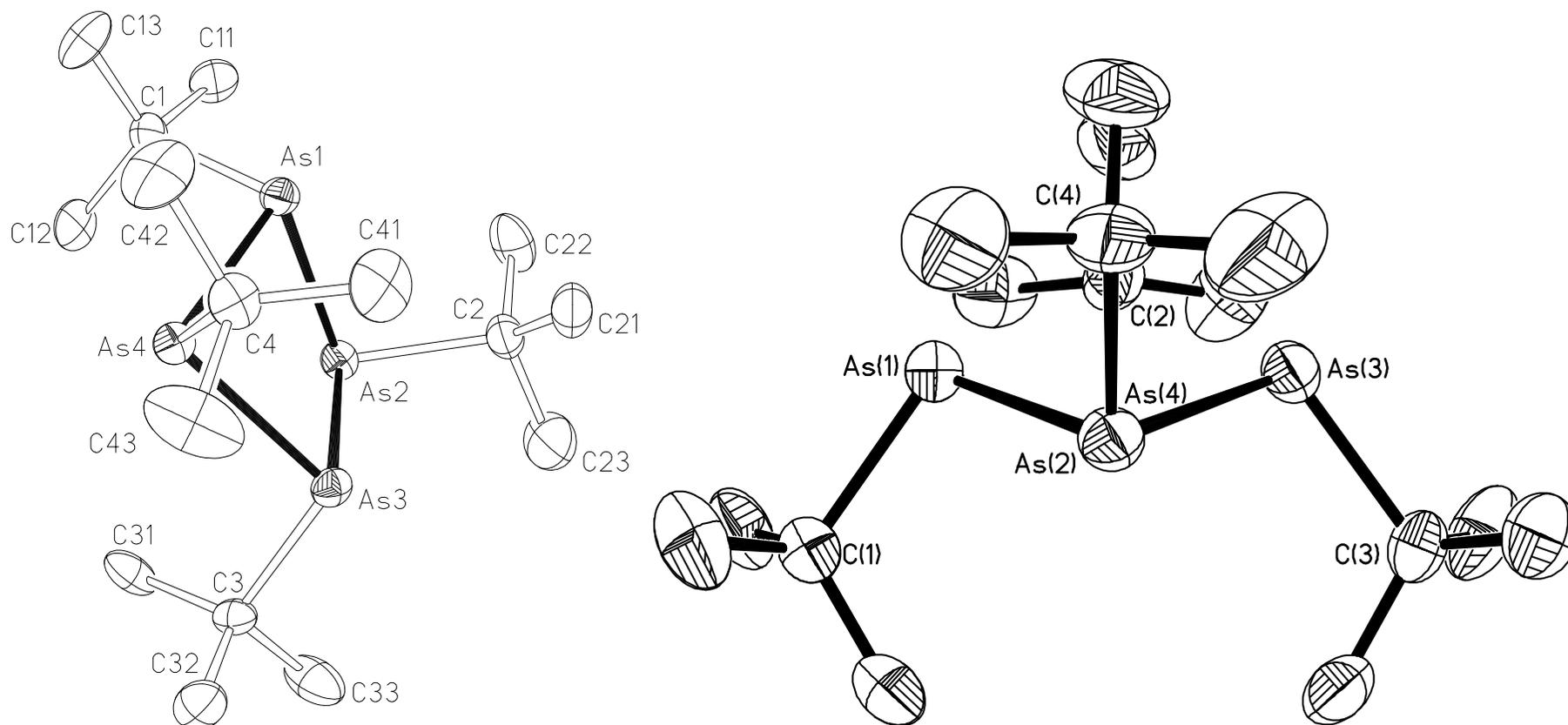


Abbildung 5: Molekülplots von ($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{As}$)₄. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Das Molekül liegt in Form eines gefalteten Arsenvierrings vor. Dadurch verkleinern sich die im Ring anzutreffenden Winkel As(n-1)-As(n)-As(n+1) von 90 ° auf ca. 86 °, während die bei einem Vierring auftretende Ringspannung durch die Faltung verringert wird.

Die Abstände As(1)-As(3) und As(2)-As(4) betragen 3.340 Å bzw. 3.346 Å und sind damit deutlich größer als in den in Kapitel 2.7 untersuchten Diazadiarsetanen.

Die Alkylgruppen besetzen pseudo-äquatoriale Positionen. Daraus ergibt sich eine all-*trans*-Konfiguration, die im guten Einklang mit den NMR-Daten steht. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4 zusammengefaßt und mit Literaturwerten verglichen:

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für (*t*-C₄H₉As)₄

Meßtemperatur	(C ₄ H ₉ As) ₄ ⁴³		(C ₄ H ₉ As) ₄ ⁴⁴
	-50 °C	+25 °C	-45 °C
C(1)-As(1)	2.031(6)	2.019(8)	2.021(9)
C(2)-As(2)	2.023(7)	2.016(8)	2.024(8)
C(3)-As(3)	2.011(6)	2.033(8)	2.025(8)
C(4)-As(4)	2.029(6)	2.012(8)	2.016(9)
As(1)-As(2)	2.445(1)	2.444(1)	2.444(1)
As(1)-As(4)	2.445(1)	2.446(1)	2.442(1)
As(2)-As(3)	2.444(1)	2.442(1)	2.445(1)
As(3)-As(4)	2.447(1)	2.442(1)	2.444(1)
C(1)-As(1)-As(2)	100.2(2)	101.2(3)	100.6(3)
C(1)-As(1)-As(4)	100.9(2)	100.8(3)	100.6(3)
As(2)-As(1)-As(4)	86.35(3)	86.05(4)	86.4(1)
As(1)-As(2)-As(3)	86.23(3)	86.39(4)	86.1(1)
As(2)-As(3)-As(4)	86.37(3)	86.19(4)	86.4(1)
As(3)-As(4)-As(1)	86.09(3)	86.35(4)	86.2(1)

⁴³ Diese Arbeit.

⁴⁴ O. Mundt, G. Becker, H.-J. Wessely, H. J. Breunig und H. Kischkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **486** (1982), 70.

Die Geometrie am Arsenatom ist verzerrt pyramidal, wobei die Arsen-Kohlenstoff-Bindungswinkel gegenüber dem Tetraederwinkel deutlich verkleinert sind. Dies ist vor allem auf den Einfluß des Vierringgerüsts und den sterischen Bedarf der freien Elektronenpaare an den Arsenatomen zurückzuführen.

Wie der Tabelle zu entnehmen ist, korrelieren die Arsen-Arsen-Abstände gut mit anderen in der Literatur veröffentlichten Werten. Dies trifft auch auf die Arsen-Kohlenstoff-Abstände zu. Die Differenzen zwischen der Messung bei Raumtemperatur und der bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ liegen im Bereich der Standardabweichungen. Die Geometrie der Alkylgruppen zeigt keine Besonderheiten.

In Abbildung 6 ist das Molekül in Form eines Kalottenmodells dargestellt:

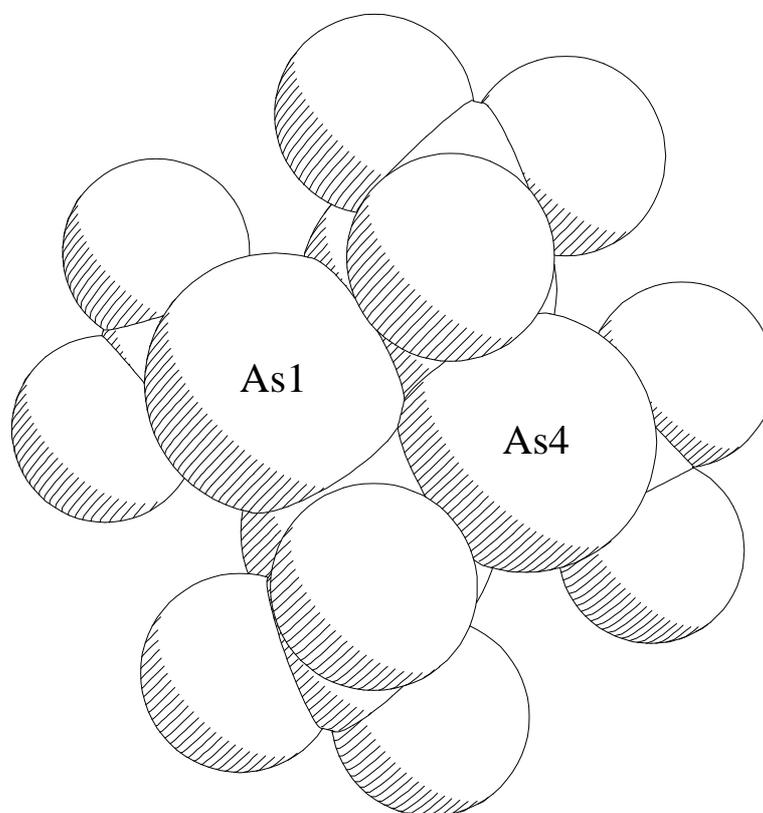


Abbildung 6: Kalottenmodell von $(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{As})_4$; auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Die Molekülstruktur liefert eine Begründung für die ungewöhnliche hohe Reaktionsträgheit der Verbindung. Die dichte Packung der sperrigen *t*-Butylgruppen um die Arsenatome verhindert den Angriff von Elektrophilen oder Oxidationsmitteln, so daß die Verbindung gegenüber Luftsauerstoff und vielen anderen Reaktionspartnern vergleichsweise inert ist.

Die Packung der Moleküle im Kristall ist in Abbildung 7 dargestellt:

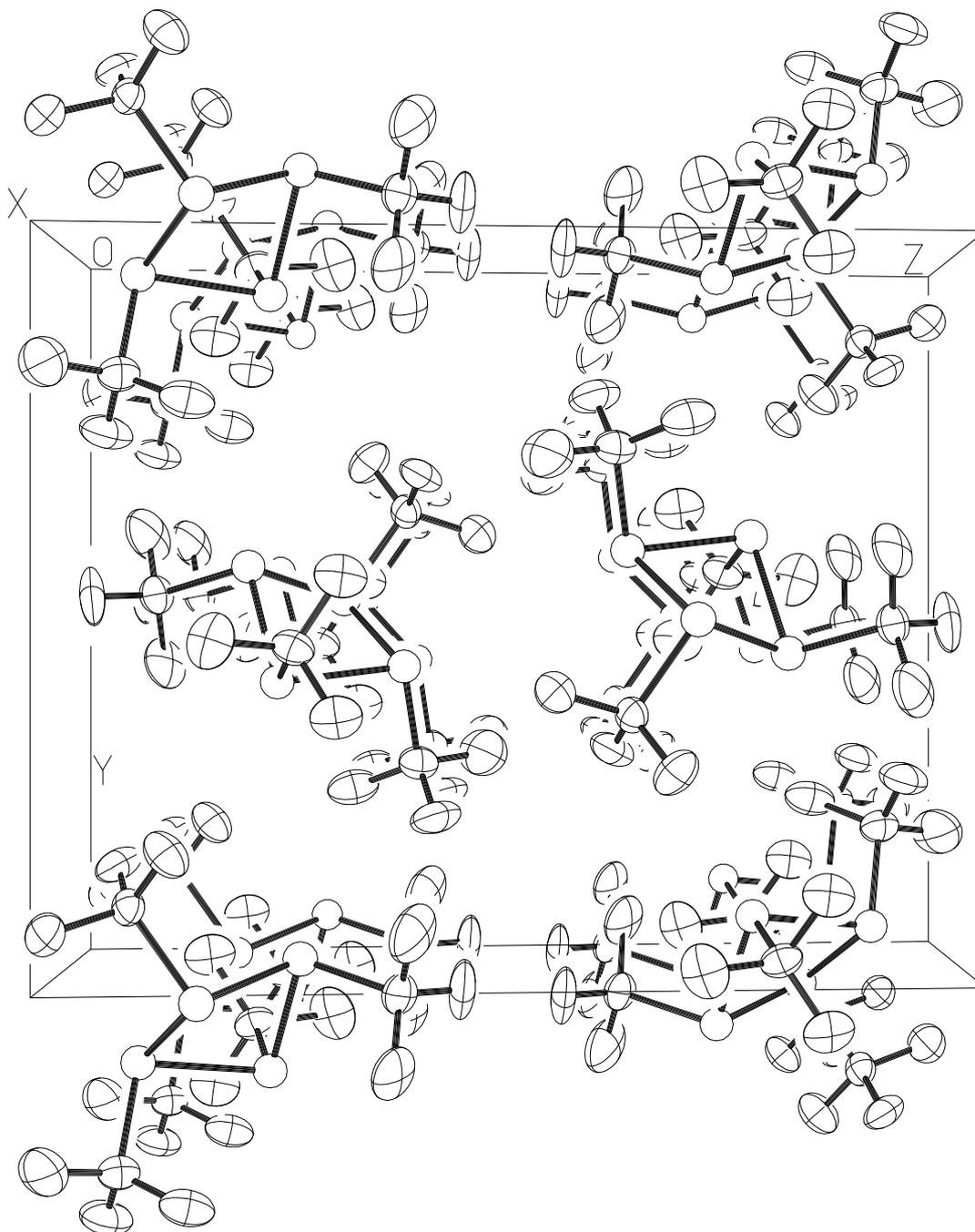


Abbildung 7: Packung von $(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{As})_4$ im Kristall (Blickrichtung [100]).

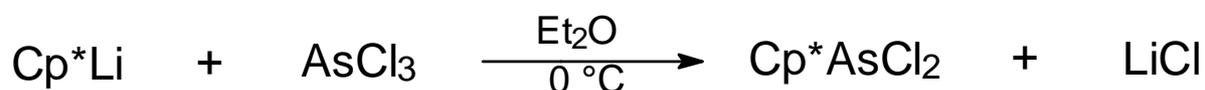
Durch die 2_1 -Achse erfolgt eine sehr dichte Packung der Moleküle im Kristall. Sie werden dabei durch die sperrigen *t*-Butylsubstituenten voneinander getrennt, so daß keine bindenden intermolekularen Kontakte möglich sind.

2.4 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienylarsendihalogenide und 1,2,3,4-Tetramethylcyclopentadienylarsendiiodid

2.4.1 Darstellung der 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienylarsendihalogenide

Die bekanntesten Beispiele für Cyclopentadienylverbindungen des Arsens sind die 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienylarsendihalogenide. Zum ersten Mal wurde Pentamethylcyclopentadienylarsendichlorid ($\text{Cp}^* \text{AsCl}_2$) im Jahre 1976 von Jutzi et al. hergestellt und NMR-spektroskopisch untersucht⁴⁵. Diese Verbindung ist im Gegensatz zu den Erfahrungen, die ansonsten mit Monocyclopentadienylarsenverbindungen gemacht werden, über längere Zeit luft- und raumtemperaturstabil. Sie schmilzt ohne Zersetzung bei 102 °C bis 105 °C und ist auch in Lösung bei erhöhter Temperatur stabil. Die sonst bei ähnlichen Verbindungen auftretende reduktive Eliminierung⁴⁶ des Cyclopentadienylliganden wird nicht beobachtet.

Die Darstellung erfolgte über die Umsetzung von Arsenrichlorid mit Pentamethylcyclopentadienyllithium in Diethylether:



Aufgrund ihrer leichten Zugänglichkeit und relativen Beständigkeit findet Pentamethylcyclopentadienylarsendichlorid eine breite Anwendung in vielen Umsetzungen von arsenorganischen Verbindungen. Ein weiteres Einsatzgebiet ist die Synthese von kationischen Cyclopentadienylarsenverbindungen⁴⁷ und die Darstellung unterschiedlich substituierter Diarsane⁴⁸.

⁴⁵ P. Jutzi, H. Saleske und D. Nadler, *J. Organomet. Chem.*, **118** (1976) C8.

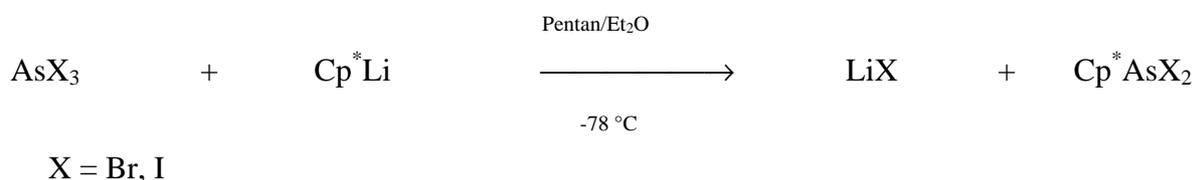
⁴⁶ T. F. Berlitz, *Cyclopentadienyle der Elemente Hg, In, Tl und Sb: Oxidationsreaktionen und reduktive Eliminierung*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 1988.

⁴⁷ S. G. Baxter, A. H. Cowley und S. K. Mehrota, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981), 5572.

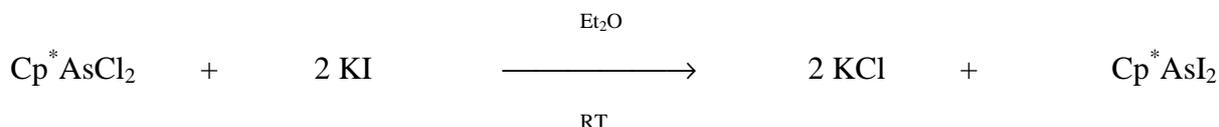
P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.*, **26** (1986) 217.

⁴⁸ X.-W. Li, *Neue Organoderivate von Bismut, Antimon und Arsen*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 1994.

Als Ursachen für die ungewöhnlich hohe Stabilität der Verbindung wurden vor allem die starke räumliche Abschirmung des Arsenatoms durch den sperrigen Pentamethylcyclopentadienylliganden diskutiert⁴⁹. Außerdem sind erhebliche π -Bindungsanteile zwischen dem Arsenatom und dem Cyclopentadienylfragment zu berücksichtigen, die zu einer zusätzlichen Stabilisierung der Verbindung führen. Diese sind bereits im Falle des strukturell untersuchten Bis-(pentamethylcyclopentadienyl)arsenkations⁵⁰ und des in unserer Arbeitsgruppe synthetisierten und durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisierten Pentamethylcyclopentadienylarsendichlorids nachgewiesen⁵¹ worden. Auch die Röntgenstrukturanalyse des aus der Umsetzung von Pentamethylcyclopentadienylarsendichlorid mit Cobaltoceniumfluorid in THF zugänglichen Pentamethylcyclopentadienylarsendifluorids führte zu einem gleichartigen Ergebnis⁵². Ähnliche Befunde sind auch für Pentamethylcyclopentadienylarsendibromid und -diiodid zu erwarten. Diese beiden Verbindungen lassen sich durch direkte Reaktion von Pentamethylcyclopentadienyllithium mit dem entsprechenden Arsentrihalogenid in *n*-Pentan oder Diethylether bei verminderter Temperatur in guten Ausbeuten darstellen. Pentamethylcyclopentadienylarsendiiodid kann außerdem durch Substitution der beiden Chloridanionen gegen Iodid mit Kaliumiodid in Diethylether bei Raumtemperatur in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten werden:



Für die Darstellung von Cp^*AsI_2 ist auch folgende Umsetzung geeignet:



⁴⁹ X.-W. Li, J. Lorberth und K. Harms, *J. Organomet. Chem.*, **483** (1994), 229.

⁵⁰ P. Jutzi, T. Wippermann, C. Krüger und H.-J. Kraus, *Angew. Chem.*, **95** (1983), 244, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **22** (1983), 250.

⁵¹ A. Greiling, *Organoarsane: alternative Arsenquellen für Dünnschichttechnologien*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, (1991).

⁵² E. V. Avtomonov, K. Megges, S. Wocadlo, J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.*, **524** (1996), 253.

Durch Rekristallisation der Produkte aus *n*-Pentan können gut ausgebildete gelbe (Cp^*AsBr_2 , Smp. 77 bis 78 °C) bzw. orange (Cp^*AsI_2 , 77 bis 80 °C, unter Zersetzung) Kristalle erhalten werden. Im Unterschied zu Pentamethylcyclopentadienylarsendichlorid weisen die beiden Verbindungen nicht die gleiche thermische Belastbarkeit auf. Sie zersetzten sich beim Erwärmen zu einem bisher nicht vollständig analysierten Gemisch verschiedener intensiv blaugrün bzw. rotschwarz gefärbter Zerfallsprodukte. In dieser Mischung können der dimere Cyclopentadienylligand sowie metallisches Arsen nachgewiesen werden.

Neben der Empfindlichkeit gegenüber Temperaturerhöhungen müssen die beiden Verbindungen unter Ausschluß von Licht- und Lufteinwirkung gelagert werden. Unter Lichteinfluß erfolgt (besonders im Fall des Pentamethylcyclopentadienylarsendiiodids) langsame Zersetzung, was an einer starken Verfärbung der Kristalle zu erkennen ist. Diese geht im Laufe mehrerer Tage in eine Schwarzfärbung über, wobei die Kristalle zu einem Öl zerlaufen. Bei Zutritt von auch nur geringen Mengen Luft setzt dieser Prozeß erheblich schneller ein und ist auch durch Kühlung und Lichtausschluß nicht mehr zu stoppen.

Eine beim Zerfall von Pentamethylcyclopentadienylarsendiiodid beobachtete Iodausscheidung deutet darauf hin, daß zuerst die Arsen-Iod-Bindung oxidativ gespalten wird. In der Folge wird der weitere Zerfall durch Reaktion des freiwerdenden Iods mit noch nicht zersetztem Produkt katalysiert. Ein Beleg für diese Beobachtung ist die Tatsache, daß eine Isolierung von reinem Pentamethylcyclopentadienylarsendiiodid aus der Umsetzung von Pentamethylcyclopentadienylarsendichlorid mit Kaliumiodid nicht gelang, wenn dieses nicht zuvor vollständig von elementarem Iod befreit worden war.

Die spektroskopische Charakterisierung der beiden Verbindungen liefert Ergebnisse, die denen der Dichlor- und Difluorverbindung ähnlich sind. Die Signale für die Molekülkationen sind mit 8- und 0.1 %-iger relativer Intensität zu beobachten. Die intensivsten Signale stammen jeweils von dem monomeren Pentamethylcyclopentadienylkation und dessen Zerfallsprodukten. Die weiteren Peaks ergeben sich durch die fortschreitende Abspaltung der Halogenatome und des Cyclopentadienylliganden von den Ausgangsverbindungen, wobei im Fall des Pentamethylcyclopentadienylarsendibromids die für Bromverbindungen charakteristische Isotopenverteilung der Peaks beobachtet werden kann. Außerdem ist jeweils das Signal des dimeren Liganden vorhanden. Das Spektrum des Diiodids weist zusätzlich noch Signale für AsI_3^+ (13 %), AsI_2^+ (18 %), AsI^+ (8 %), As_4^+ (26 %) und As_2^+ (13 %) auf.

Die NMR-Spektren zeigen ein ausgeprägtes dynamisches Verhalten. In den ^1H -NMR-Spektren ist jeweils nur ein Singulett für die Methylgruppen bei 1.62 ppm bzw. 1.55 ppm zu sehen. Im Temperaturbereich zwischen $-80\text{ }^\circ\text{C}$ und $+100\text{ }^\circ\text{C}$ ändert sich die Signallage nur unwesentlich. Die ^{13}C -NMR-Spektren zeigen Signale bei 11.2 ppm bzw. 12.7 ppm für die Methylkohlenstoffatome und 126.2 ppm bzw. 125.7 ppm für die Ringkohlenstoffatome. Die Wanderung des Arsendihalogenfragments um den Cyclopentadienylring ist somit so schnell auf der NMR-Zeitskala, daß keine unterschiedlichen Signale für die verschiedenen Ringkohlenstoffatome und die unterschiedlichen Methylgruppen beobachtet werden können.

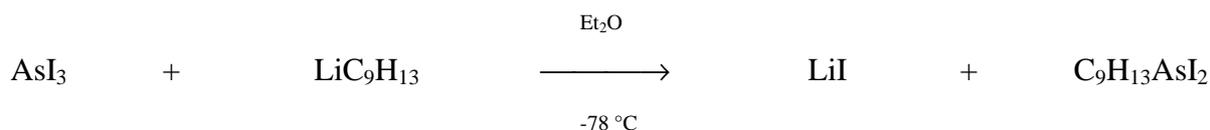
2.4.2 Darstellung von 1,2,3,4-Tetramethylcyclopentadienylarsendiiodid

Der 1,2,3,4-Tetramethylcyclopentadienylligand fand in der Chemie der arsenorganischen Verbindungen bisher noch keine breite Anwendung. Dies ist überraschend, da sich bei diesem, im Gegensatz zu dem Pentamethylcyclopentadienylliganden, die Möglichkeit zu einer weiteren Funktionalisierung bietet, die eine große Vielfalt verschiedener heterobimetallischer Verbindungen zugänglich macht.

Aufgrund der großen Ähnlichkeit mit den Pentamethylcyclopentadienylarsendihalogenverbindungen wird 1,2,3,4-Tetramethylcyclopentadienylarsendiiodid in Zusammenhang mit diesen besprochen.

Das Hauptinteresse bei der Synthese von Tetramethylcyclopentadienylarsenverbindungen lag darin, daß der Austausch einer Methylgruppe im Liganden die Beobachtung unterschiedlicher isomerer Produkte ermöglichen sollte. Die Stabilität der resultierenden Verbindung sollte sich dabei nicht wesentlich von der der Pentamethylcyclopentadienylarsendihalogenide unterscheiden. Als Beispiel für eine 1,2,3,4-Tetramethylcyclopentadienylarsendihalogenverbindung wurde $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{AsI}_2$ ausgewählt, da im Vergleich zu der Dichlorverbindung der sterische Anspruch des Arsendihalogenfragments erheblich größer ist. Etwaige sterisch begründete Unterschiede sollten deshalb hier am stärksten ausgeprägt sein.

1,2,3,4-Tetramethylcyclopentadienylarsendiiodid kann aus der direkten Umsetzung von Arsentiiodid mit Tetramethylcyclopentadienyllithium in Diethylether oder *n*-Pentan bei verringerter Temperatur in praktisch quantitativer Ausbeute gewonnen werden.



Das Produkt kann aus *n*-Pentan umkristallisiert werden, wobei die Löslichkeit in unpolaren organischen Lösungsmitteln stark temperaturabhängig ist. Tetramethylcyclopentadienylarsendiiodid wird in Form roter Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 139 °C (Zersetzung) erhalten. Im Unterschied zu den entsprechenden Pentamethylcyclopentadienylarsenverbindungen ist die Verbindung deutlich empfindlicher in Bezug auf Licht-, Luft- und Temperatureinwirkungen. Selbst bei Lagerung unter Kühlung auf 0 °C ist eine langsame Zersetzung zu beobachten. In Lösung ist dieser Vorgang beschleunigt. Das Massenspektrum unterscheidet sich deutlich von denen der Pentamethylcyclopentadienylarsenverbindungen. Das Signal für das Molekülkation kann mit einer Intensität von 0.2 % beobachtet werden. Als intensivstes Signal tritt ein Peak bei $m/e = 456$ auf, der AsI_3^+ zugeordnet werden kann. Die nächsten intensiven Signale bei 323 (77 %) und 329 (59 %) entsprechen $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{AsI}^+$ und AsI_2^+ . Weitere starke Signale zeigt das Spektrum für die AsI^+ - (202, 27 %), Iod- (127, 23 %), $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{As}$ -Kationen (196, 9%), das Molekülkation des monomeren Liganden (121, 44 %) sowie dessen Zerfallsprodukte. Das Spektrum zeigt deutlich, daß die Verbindung leicht unter Eliminierung des Cyclopentadienylliganden oder eines Iodatoms zerfällt. Der hohe Anteil von Arsenetriiodid im Massenspektrum ist darauf zurückzuführen, daß ein Teil der Verbindung schon vor der Messung zerfällt.

Im ^1H -NMR-Spektrum sind drei Singulets bei 1.45 ppm, 1.69 ppm und 5.50 ppm mit den relativen Intensitäten 6 : 6 : 1 zu sehen. Die ersten beiden Signale entsprechen jeweils zwei der vier Methylgruppen. Das dritte Signal kann dem vinyllischen Proton am Cyclopentadienylrest zugeordnet werden. Diesem Bild entspricht auch das ^{13}C -NMR-Spektrum. Zwei Signalen bei 11.6 ppm und 14.7 ppm für die Methylgruppen stehen drei Signale bei 118.6 ppm, 128.3 ppm und 138.5 ppm für die Ringkohlenstoffatome gegenüber. Das letzte Signal entspricht dabei dem Kohlenstoffatom C5, das das einzige an den Ring gebundene Wasserstoffatom trägt. Für dieses Signalmuster, das auch bei temperaturabhängigen Messungen (-80 °C bis +100 °C) erhalten bleibt, gibt es mehrere Erklärungsansätze. Der erste Ansatz entspricht einer starren Molekülstruktur. Das beobachtete NMR-Spektrum ergäbe sich dann durch Überlagerung von jeweils zwei Signalen der Methylgruppen. Dem widerspricht die in ähn-

lichen Verbindungen⁵³ gemachte Beobachtung einer schnellen sigmatropen Umlagerung des Arsenfragments um den Cyclopentadienylliganden. Die Aktivierungsenergie für eine sigmatrope 1,5-Umlagerung in vergleichbaren Verbindungen liegt bei weniger als 17 kcal/mol⁵⁴. Bei Temperaturerhöhung über Raumtemperatur wird diese Energie in jedem Fall überschritten. Dadurch müßte sich eine so schnelle Umlagerung ergeben, daß in den NMR-Spektren nur noch gemittelte Signale auftreten.

Wahrscheinlicher als eine starre Struktur ist eine schnelle sigmatrope 1-5-Umlagerung des Arsenfragments um den Cyclopentadienylring, wie sie bei den Pentamethylcyclopentadienylarsendihalogeniden beobachtet wird⁵⁵. Abbildung 8 veranschaulicht die durch einen 1,5-Elementshift hervorgegangenen Strukturen:

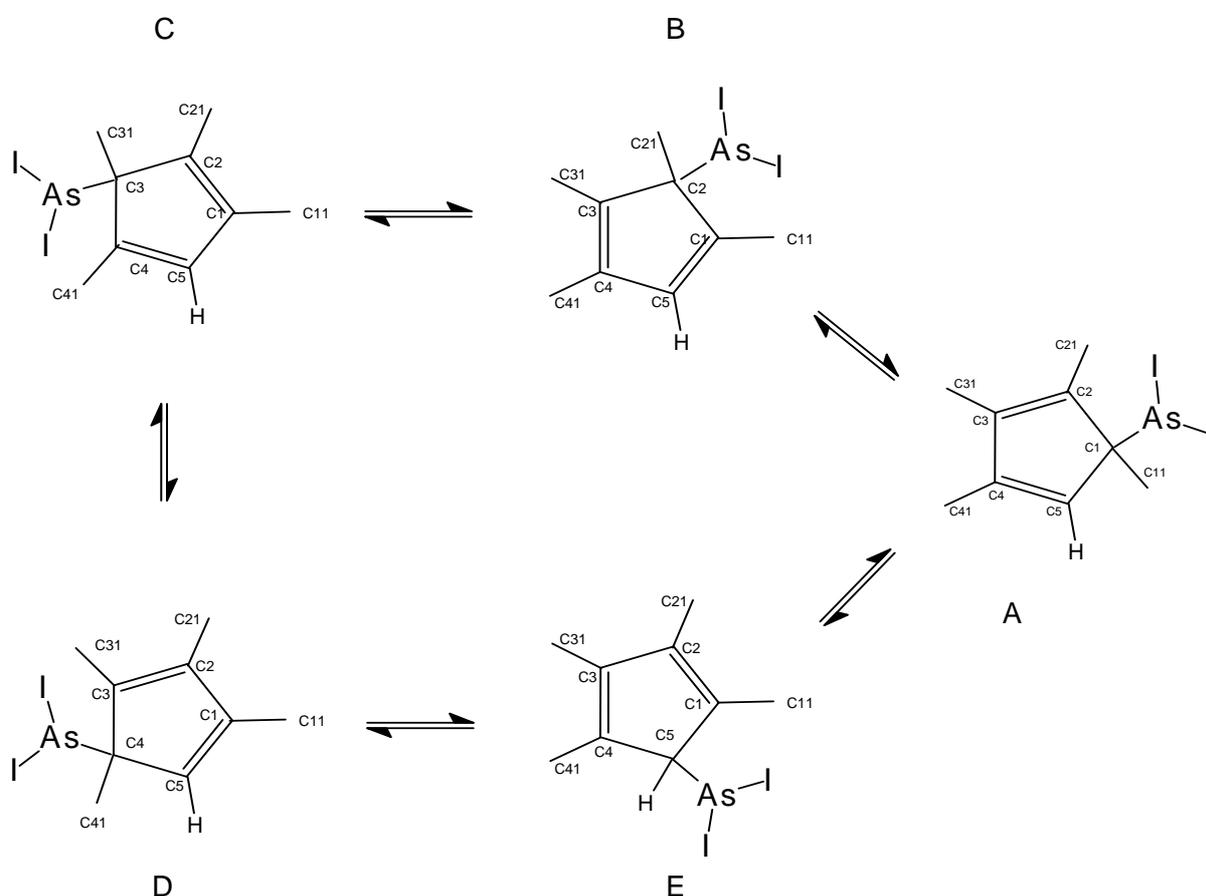


Abbildung 8: Umlagerungen in Tetramethylcyclopentadienylarsendiiodid

⁵³ E. V. Avtomonov, *Beiträge zur Strukturchemie von Arsencyclopentadienylen*, Tectum Verlag Marburg, 1996.

⁵⁴ P. Jutzi, M. Kuhn, *Chem. Ber.*, **107** (1974), 1228.

P. Jutzi, *Chem. Rev.*, **86** (1986), 987.

⁵⁵ E. V. Avtomonov, K. Megges, S. Wocadlo, J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.*, **524** (1996), 253.

Ausgehend von Struktur A mit dem Arsenfragment in allylischer Stellung vicinal zu dem das Wasserstoffatom tragenden Ringkohlenstoffatom ergeben sich die Strukturen B, C, D und E, wobei B und C und A und D paarweise äquivalent sind. Das Arsenfragment bleibt dabei immer in allylischer Stellung. Das an den Ring gebundene Wasserstoffatom befindet sich bis auf Struktur E immer in vinyllischer Stellung. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist jedoch kein Signal für ein allylisches Proton zu sehen. Eine Erklärung bietet sich unter der Annahme, daß alle diese Strukturen schnell durchlaufen werden. Hierdurch ergibt sich im zeitlichen Mittel eine Struktur, die E sehr stark ähnelt. In diesem Mittel besitzt das Molekül eine Spiegelebene durch das Arsenatom und C1. Die Protonen an C11 und C41 sowie die C21 und C31 befinden sich dadurch in jeweils gleichen Positionen. Das Ringproton zeigt dann ein aus den vier vinyllischen und der einen allyllischen Struktur zeitlich gemitteltes Signal. Dieses liegt in einem Bereich, der gegenüber dem für vinyllische Protonen charakteristischen etwas zu höherem Feld verschoben ist⁵⁶. Gestützt wird diese Hypothese durch die Beobachtungen, die im Zusammenhang mit Tetraisopropylcyclopentadienylarsendihalogenverbindungen gemacht werden⁵⁷. Der gleiche Erklärungsansatz kann zur Deutung des $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums gewählt werden. Die auftretenden zwei Signale für die Methylkohlenstoffatome und die drei Signale für die Ringkohlenstoffatome entsprechen genau diesem Bild.

Weitergehende Erklärungen hierzu finden sich in Kapitel 2.5 dieser Arbeit.

⁵⁶ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme Verlag Stuttgart, 1976.

⁵⁷ siehe Kapitel 2.5.

2.4.3 Kristallstrukturen der 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienylarsendihalogenide $\text{Cp}^* \text{AsX}_2$ und von 1,2,3,4-Tetramethylcyclopentadienylarsendiiodid TCpAsI_2

Von allen vier 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienylarsendihalogeniden und von 1,2,3,4-Tetramethylcyclopentadienylarsendiiodid wurden in einer Zusammenarbeit mit E. V. Avtomonov Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. Interessanterweise konnten bei $\text{Cp}^* \text{AsI}_2$ die Strukturen zweier unterschiedlicher Modifikationen ermittelt werden. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel der Pentamethylcyclopentadienylarsendihalogenide und von Tetramethylcyclopentadienylarsendiiodid sind in Tabelle 5 zusammengefaßt⁵⁸. In Abbildung 9 finden sich Darstellungen der Moleküle von $\text{Cp}^* \text{AsBr}_2$ und TCpAsI_2 mit exemplarischen Atomnumerierungsschemata.

Tabelle 5: Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in Cyclopentadienylarsendihalogeniden⁵⁹

$\text{Cp}^* \text{AsBr}_2$		$\text{Cp}^* \text{AsI}_2$ Modifikation 1 aus <i>n</i> -Pentan	
As(1)-Br(1)	241.1(2)	As(1)-I(1)	264.97(9)
As(1)-Br(2)	241.3(2)	As(1)-I(2)	262.62(9)
As(1)-C(1)	205.2(10)	As(1)-C(1)	206.6(6)
As(1)-C(2)	250.0(1)	As(1)-C(2)	249.2(6)
As(1)-C(5)	250.2(9)	As(1)-C(5)	252.1(7)
C(1)-C(11)	149.3(14)	C(1)-C(11)	149.3(10)
C(1)-C(2)	147.9(14)	C(1)-C(2)	148.6(9)
C(1)-C(5)	147.6(14)	C(1)-C(5)	146.6(9)
C(2)-C(3)	137.6(15)	C(2)-C(3)	138.6(9)
C(3)-C(4)	144.4(14)	C(3)-C(4)	143.8(10)
C(4)-C(5)	137.2(14)	C(4)-C(5)	136.6(10)
Br(1)-As(1)-Br(2)	92.26(6)	I(1)-As(1)-I(2)	92.13 (3)
Br(1)-As(1)-C(1)	102.1(3)	I(1)-As(1)-C(1)	104.1 (2)

⁵⁸ Synthesen und Strukturen von $\text{Cp}^* \text{AsF}_2$ und $\text{Cp}^* \text{AsCl}_2$ durch E. V. Avtomonov.

⁵⁹ Kristallstrukturen von $\text{Cp}^* \text{AsF}_2$ und $\text{Cp}^* \text{AsCl}_2$ aus: E. V. Avtomonov, *Beiträge zur Strukturchemie von Arsencyclopentadienylen*, Tectum Verlag, Marburg, 1996.

Cp*AsBr₂		Cp*AsI₂ Modifikation 1 aus <i>n</i>-Pentan	
Br(2)-As(1)-C(1)	103.2(3)	I(2)-As(1)-C(1)	106.0(2)
C(2)-C(1)-As(1)	88.8(6)	C(2)-C(1)-As(1)	88.9 (4)
C(5)-C(1)-As(1)	88.8(6)	C(5)-C(1)-As(1)	88.0(4)
C(11)-C(1)-As(1)	116.5(7)	C(11)-C(1)-As(1)	117.7(5)
C(5)-C(1)-C(2)	104.9(8)	C(5)-C(1)-C(2)	105.5(6)
C(2)-C(1)-C(11)	122.8(9)	C(2)-C(1)-C(11)	122.7(6)
C(5)-C(1)-C(11)	124.6(9)	C(5)-C(1)-C(11)	123.8(7)
C(3)-C(2)-C(1)	108.3(9)	C(3)-C(2)-C(1)	107.6(5)

TCpAsI₂		Cp*AsI₂ (Modifikation 2, aus CH₂Cl₂)	
As(1)-I(11)	259.7(1)	As(1)-I(11)	261.9(1)
As(2)-I(21)	260.8(1)	As(2)-I(21)	262.5(1)
As(1)-C(11)	202.3(6)	As(1)-C(11)	205.5(5)
As(2)-C(21)	202.8(6)	As(2)-C(21)	205.2(5)
As(1)-C(12)	261.5(6)	As(1)-C(12)	254.6(5)
As(2)-C(22)	262.9(5)	As(2)-C(22)	2.511(5)
As(1)-C(15)	254.7(6)	As(1)-C(15)	253.8(5)
As(2)-C(25)	254.4(6)	As(2)-C(25)	2.526(5)
C(11)-C(111)	151.5(9)	C(11)-C(111)	149.7(8)
C(21)-C(211)	150.1(9)	C(21)-C(211)	149.2(7)
C(11)-C(12)	148.6(8)	C(11)-C(12)	149.1(7)
C(21)-C(22)	149.4(8)	C(21)-C(22)	148.6(7)
C(11)-C(15)	147.6(8)	C(11)-C(15)	148.3(8)
C(21)-C(25)	148.1(8)	C(21)-C(25)	147.4(7)
C(12)-C(13)	137.3(8)	C(12)-C(13)	137.0(9)
C(22)-C(23)	135.1(8)	C(22)-C(23)	136.5(7)
C(13)-C(14)	144.6(8)	C(13)-C(14)	142.8(9)
C(23)-C(24)	144.5(8)	C(23)-C(24)	144.5(8)
C(14)-C(15)	134.0(8)	C(14)-C(15)	135.3(8)
C(24)-C(25)	134.2(8)	C(24)-C(25)	136.8(8)
I(11)-As(1)-I(12)	96.09(3)	I(11)-As(1)-I(12)	93.24(2)

TCpAsI₂		Cp[*]AsI₂ (Modifikation 2, aus CH₂Cl₂)	
I(21)-As(2)-I(22)	95.38(3)	I(21)-As(2)-I(22)	93.20(2)
I(11)-As(1)-C(11)	102.31(16)	I(11)-As(1)-C(11)	103.44(15)
I(21)-As(2)-C(21)	102.73(17)	I(21)-As(2)-C(21)	102.98(14)
C(12)-C(11)-As(1)	95.1(4)	C(12)-C(11)-As(1)	90.4(3)
C(22)-C(21)-As(2)	95.3(4)	C(22)-C(21)-As(2)	88.9(3)
C(15)-C(11)-As(1)	92.1(4)	C(15)-C(11)-As(1)	90.2(3)
C(25)-C(21)-As(2)	91.5(4)	C(25)-C(21)-As(2)	90.0(3)
C(111)-C(11)-As(1)	117.8(4)	C(111)-C(11)-As(1)	117.7(4)
C(211)-C(21)-As(2)	118.2(5)	C(211)-C(21)-As(2)	118.9(4)
C(15)-C(11)-C(12)	104.1(5)	C(15)-C(11)-C(12)	104.6(5)
C(25)-C(21)-C(22)	103.1(5)	C(25)-C(21)-C(22)	104.7(4)
C(12)-C(11)-C(111)	120.6(6)	C(12)-C(11)-C(111)	122.5(5)
C(22)-C(21)-C(211)	121.1(6)	C(22)-C(21)-C(211)	122.4(5)
C(15)-C(11)-C(111)	121.0(6)	C(15)-C(11)-C(111)	122.8(5)
C(25)-C(21)-C(211)	121.2(6)	C(25)-C(21)-C(211)	122.9(5)
C(13)-C(12)-C(11)	107.8(5)	C(13)-C(12)-C(11)	107.1(5)
C(23)-C(22)-C(21)	108.6(5)	C(23)-C(22)-C(21)	107.8(4)

Cp[*]AsF₂		Cp[*]AsCl₂	
As(1)-F(1)	178.0(5)	As(1)-Cl(1)	224.4(2)
As(1)-C(1)	202.6(10)	As(1)-C(1)	203.5(7)
As(1)-C(2)	251.8(10)	As(1)-C(2)	250.2(6)
As(1)-C(5)	251.8(10)	As(1)-C(5)	254.3(8)
C(1)-C(2)	146.4(9)	C(1)-C(2)	147.4(9)
C(1)-C(5)	146.3(9)	C(1)-C(5)	150.0(9)
C(1)-C(11)	151.7(13)	C(1)-C(11)	150.5(10)
C(2)-C(3)	136.4(9)	C(2)-C(3)	135.4(9)
C(3)-C(4)	143.2(14)	C(3)-C(4)	144.7(9)
C(4)-C(5)	136.3(9)	C(4)-C(5)	135.7(10)
F(2)-As(1)-F(1)	89.7(4)	Cl(2)-As(1)-Cl(1)	92.4(9)
F(1)-As(1)-C(1)	99.8(2)	Cl(1)-As(1)-C(1)	101.9(2)

$\text{Cp}^* \text{AsF}_2$		$\text{Cp}^* \text{AsCl}_2$	
F(2)-As(1)-C(1)	99.8(2)	Cl(2)-As(1)-C(1)	100.9(2)
C(2)-C(1)-As(1)	90.9(5)	C(2)-C(1)-As(1)	89.4(4)
C(5)-C(1)-As(1)	90.9(5)	C(5)-C(1)-As(1)	90.7(5)
C(11)-C(1)-As(1)	114.1(7)	C(11)-C(1)-As(1)	116.5(5)
C(5)-C(1)-C(2)	106.1(8)	C(2)-C(1)-C(5)	103.9(6)
C(2)-C(1)-C(11)	122.8(5)	C(2)-C(1)-C(11)	124.7(7)
C(5)-C(1)-C(11)	122.8(5)	C(5)-C(1)-C(11)	122.2(6)
C(3)-C(2)-C(1)	107.3(6)	C(3)-C(2)-C(1)	108.6(6)

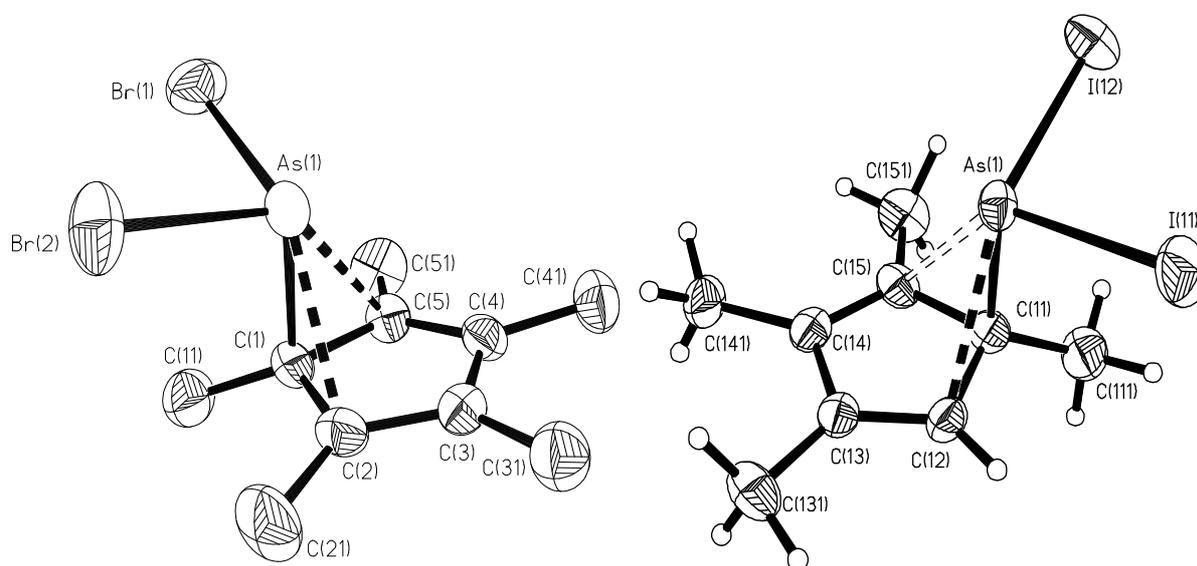


Abbildung 9: Darstellungen von $\text{Cp}^* \text{AsBr}_2$ und TCpAsI_2 . $\text{Cp}^* \text{AsBr}_2$ steht mit seiner Struktur und seinem Atomnumerierungsschema exemplarisch für alle vier Pentamethylcyclopentadienylarsendihalogene (bei $\text{Cp}^* \text{AsI}_2$ nur für Modifikation 1). Das Atomnumerierungsschema von TCpAsI_2 gilt entsprechend auch für die Struktur der Modifikation 2 von $\text{Cp}^* \text{AsI}_2$. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% gezeigt.

Die Arsendihalogenfragmente sind in einem pseudo- η^3 -Modus an den Cyclopentadienylring gebunden. Die σ -Bindung des Arsenatoms zu C1 (C11 in TCpAsI_2) wird durch zwei fast symmetrische π -Wechselwirkungen mit C2 (C12) und C5 (C15) ergänzt. Die Bindungslängen der σ -Bindungen von 2.03 Å ($\text{Cp}^* \text{AsF}_2$), 2.04 Å ($\text{Cp}^* \text{AsCl}_2$), 2.05 Å ($\text{Cp}^* \text{AsBr}_2$), 2.07 Å ($\text{Cp}^* \text{AsI}_2$, Modifikation 1), 2.06 Å ($\text{Cp}^* \text{AsI}_2$, Modifikation 2) und 2.03 Å (TCpAsI_2) stimmen

gut mit den in der Literatur⁶⁰ beschriebenen Werten für Cyclopentadienylarsenverbindungen überein. Sie sind aber etwas länger, als es ansonsten in Trialkyl-⁶¹ (z. B. Me₃As 1.98 Å) und Triarylarsenverbindungen⁶² (z. B. Tol₃As 1.96 Å) der Fall ist.

Wie aus den Abbildungen (Abb. 9) ersichtlich ist, befindet sich das Arsenatom fast senkrecht über der Ebene des Cyclopentadienylrings. Hierdurch ergibt sich eine deutliche Verzerrung der Winkel am sp³-Kohlenstoffatom C1 (C11 und C21 in TCpAsI₂). Die Winkel, die von dem Arsenatom und C1 (C11 und C21 in TCpAsI₂) mit dem an den Ring gebundenen Kohlenstoffatomen gebildet werden, liegen im Bereich von 114 ° bis 120 °. Ähnliche Effekte werden auch bei den Verbindungen Cp^{*}SbCl₂⁶³, CpSbCl₂⁶⁴ und (*i*-Pr₄C₅H)AsX₂ (siehe Kapitel 2.5) beobachtet.

Aus den Bindungslängen der Ringkohlenstoffatome lassen sich Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfach- und Doppelbindungen klar lokalisieren. Das Arsendihalogenfragment befindet sich dabei immer in allylischer Stellung. Im TCpAsI₂ wird dabei die Stellung benachbart zu dem einzigen am Ring verbliebenen Wasserstoffatom eingenommen, wie es auch bei den Tetraisopropylcyclopentadienylarsendihalogeniden der Fall ist.

Die Geometrie am Arsenatom ist als pyramidal zu beschreiben. Die Arsen-Halogen-Bindungen sind dabei um etwa 7 pm bis 10 pm länger als in den jeweiligen Trihalogeniden. Die X-As-X-Winkel sind um 7 ° bis 8 ° kleiner als in den binären Verbindungen. Ein Vergleich dieser Daten findet sich in Tabelle 6:

⁶⁰ X.-W. Li, J. Lorberth und K. Harms, *J. Organomet. Chem.*, **483** (1994), 229.

A. Greiling, *Organoarsane: alternative Arsenquellen für Dünnschichttechnologien*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 1991.

R. Becker, *Synthese von substituierten Cyclopentadienylarsinchloriden und Versuche zur Darstellung von Cyclopentadienylarsinen*, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, 1992.

Y. Ehleiter, G. Wolmershäuser und H. Sitzmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622** (1996), 923.

siehe Kapitel 2.5.

⁶¹ H. D. Spingal und L. O. Brockway, *J. Am. Chem. Soc.*, **60** (1938), 996.

⁶² J. Trotter, *Acta Crystallogr.*, **16** (1963), 1187.

⁶³ R. A. Bartlett, A. H. Cowley, P. Jutzi, M. M. Olmstead und H. G. Stammer, *Organometallics*, **11** (1992), 2837.

⁶⁴ W. Frank, *J. Organomet. Chem.*, **406** (1991), 331.

Tabelle 6: As-X-Bindungslängen und X-As-X-Bindungswinkel in Arsenhalogenverbindungen

Verbindung	Bindungslänge [pm]	Bindungswinkel [°]	Literatur
	As-X	X-As-X	
AsF ₃	171.2	96.0	⁶⁵
Cp*AsF ₂	178.0(5)	89.7(4)	⁶⁶
AsCl ₃	216.4	98.4	wie AsF ₃
Cp*AsCl ₂	224.4(2)	92.4(1)	wie Cp*AsF ₂
AsBr ₃	233	99.7	⁶⁷
Cp*AsBr ₂	241.1(2)	92.26(6)	diese Arbeit
AsI ₃	255.7	100.2	⁶⁸
Cp*AsI ₂ (Mod. 1)	265.0(1)	92.13(13)	diese Arbeit
Cp*AsI ₂ (Mod. 2)	262.2(1)	93.22(13)	diese Arbeit
C ₉ H ₁₃ AsI ₂	260.3(1)	95.64(3)	diese Arbeit ⁶⁹

Bei einer näheren Betrachtung der Bindung des Arsendihalogenfragments an den Cyclopentadienylliganden muß nach einer Erklärung für die Annäherung des Arsenatoms an den Cyclopentadienylring gesucht werden. Dabei kann eine Wechselwirkung der Arsen-Kohlenstoff- σ -Bindung mit einem unbesetzten π^* -Orbital des Dienfragments angenommen werden. Zusätzlich ist das HOMO des Diensystems mit a_2 -Symmetrie zur Überlappung mit den σ^* -Orbitalen der Arsen-Halogen-Bindungen geeignet. Abbildung 10 verdeutlicht diese auch als "negative" Hyperkonjugation bezeichnete Wechselwirkung:

⁶⁵ Y. Morino, K. Kuchitsu und T. Moritani, *Inorg. Chem.*, **8** (1966), 71.

⁶⁶ E. V. Avtomonov, *Beiträge zur Strukturchemie von Arsencyclopentadienylen*, Tectum Verlag Marburg, 1996.

⁶⁷ J. Trotter, *Z. Kristallographie*, **122** (1965), 230.

⁶⁸ Y. Morino, T. Ukaji und T. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **39** (1966), 71.

⁶⁹ Gemittelte Werte.

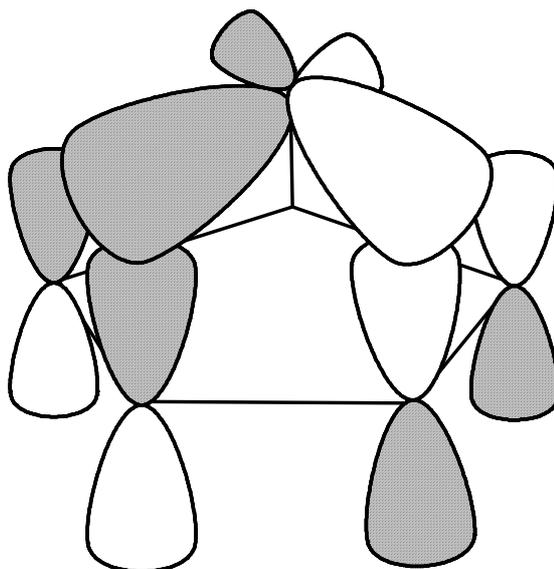


Abbildung 10: Wechselwirkung zwischen dem HOMO des Diensystems und σ^* -Orbitalen der Arsen-Halogen-Bindungen

Die mit diesen Wechselwirkungen verbundene Übertragung von Elektronendichte von bindenden Orbitalen in unbesetzte antibindende Orbitale sollte zu einer Verlängerung der Bindungen zwischen dem Arsenatom und den Halogenatomen und dem Cyclopentadienylring sowie der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen im Ring führen. Zusätzlich ist zur Optimierung der Orbitalüberlappung eine Verzerrung der Bindungswinkel am Arsenatom zu erwarten. Hieraus sollte ein verkleinerter X-As-X-Winkel resultieren. Das wird durch die experimentellen Befunde vollumfänglich bestätigt. Dieser Effekt wird als “negative Hyperkonjugation”⁷⁰ bezeichnet und ist vor allem aus der Chemie phosphororganischer Verbindungen bekannt⁷¹. Zur Überprüfung dieser Annahmen wurden von S. F. Vyboishchikov⁷² Berechnungen durchgeführt, bei denen als Modell die Geometrie von $\text{MeCpH}_4\text{AsF}_2$ optimiert wurde. In Tabelle 7 findet sich eine Gegenüberstellung der wichtigsten Strukturdaten. Eine vereinfachte Darstellung der berechneten Molekülgeometrie ist in Abbildung 11 gegeben:

⁷⁰ P. v. R. Schleyer und A. J. Kos, *Tetrahedron*, **39** (1983), 1141.

⁷¹ D. G. Gilheany, *Chem. Rev.*, **94** (1994), 1339.

H. P. Schrödel, G. Jochem, A. Schmidpeter und H. Nöth, *Angew. Chem.*, **107** (1995), 2006, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34** (1995), 1853.

⁷² S. F. Vyboishchikov, unveröffentlichte Ergebnisse.

Tabelle 7: Vergleich von berechneten und experimentell gefundenen Bindungslängen [pm] und -winkeln [°]

Bindung / Winkel	berechnet	gefunden für Cp*AsF ₂ ⁷³
As-C(1)	198.5	202.6(10)
As-C(2)	272.5	251.8(10)
As-F(1)	171.8	178.0(5)
F(1)AsF(2)	94.4	89.7(4)
F(1)AsC(1)	96.2	99.8(2)
AsC(1)C(2)	112.3	90.4

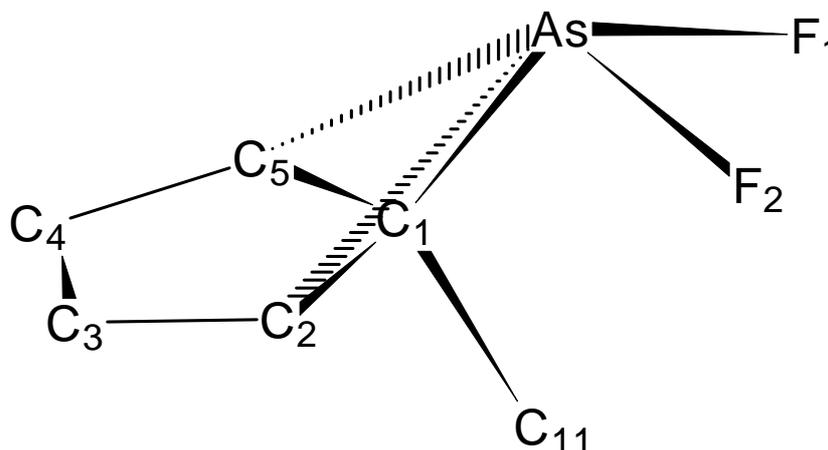


Abbildung 11: Berechnete Molekülgeometrie von MeCpH₄AsF₂. Berechnung nach der Hartree-Fock-Methode mit dem Basissatz 6-31G* (631/31/1) für C, H, F und dem quasi-relativistischen Stoll-Preuß-pseudo-Potential für As-"effective core" sowie dem Basissatz 31/31/1 für die Valenzelektronen des Arsenatoms.

Diese ersten Berechnungen scheinen den experimentell gefundenen Daten zu widersprechen. Während in der gemessenen Struktur das Arsendihalogenfragment auf den Cyclopentadienylring zu geneigt ist, ergibt die Berechnung eine Neigung von der Ringebene weg. Eine Wechselwirkung zwischen den σ^* -Orbitalen der Halogen-Arsen-Bindungen konnte durch die Rechnung auch nicht nachgewiesen werden. Allerdings wurde eine Wechselwirkung zwischen

⁷³ E. V. Avtomonov, K. Megges, S. Wocadlo, J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.*, **524** (1996), 253.

dem Diensystem und der Arsen-Kohlenstoff-Bindung gefunden. Diese ist in Abbildung 12 dargestellt:

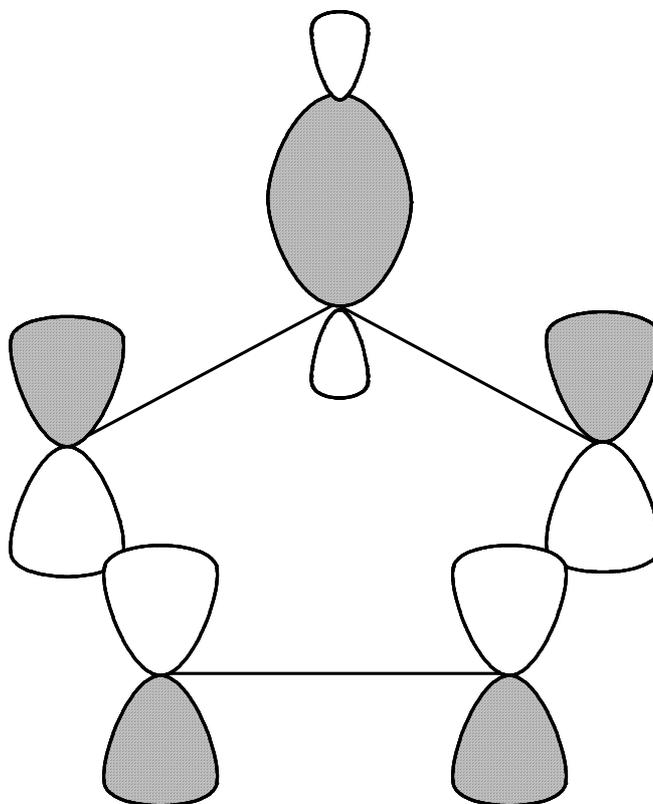


Abbildung 12: Wechselwirkung zwischen dem σ -As-C-Orbital und einem π^* -Orbital des Diensystems.

Insgesamt ist bei der Interpretation der Rechenergebnisse zu berücksichtigen, daß die durchgeführten Rechnungen noch eine grobe Näherung darstellen. Elektronenkorrelation und relativistische Effekte werden nicht oder nicht in ausreichendem Maße berücksichtigt, was in zukünftigen, verbesserten Rechnungen geschehen wird.

Ein anderer Ansatz zur Erklärung der Wechselwirkung zwischen dem Arsenatom und dem Cyclopentadienylring läßt sich unter Berücksichtigung von symmetrieeigneten d-Orbitalen machen⁷⁴. Allerdings sind damit die beobachteten Effekte nur unvollständig zu erklären. Außerdem liegen die Orbitalenergien dieser Orbitale so hoch, daß eine starke Wechselwirkung nicht angenommen werden kann.

⁷⁴ C. C. Cummins, R. R. Schrock und W. M. Davis, *Organometallics*, **10** (1991), 3781.

Neben den intramolekularen π -Wechselwirkungen der Arsenatome mit den direkt an diese gebundenen Cyclopentadienylliganden beobachtet man, außer bei den Diiodiden, intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Arsenatomen und den Schwerpunkten der jeweils benachbarten Cyclopentadienylringe. Diese Anordnung führt in den drei isostrukturellen Verbindungen Cp^*AsF_2 (orthorhombisch $Pnma$), Cp^*AsCl_2 und Cp^*AsBr_2 (beide monoklin, $P2_1/c$) zur Ausbildung von parallelen Zickzackketten, in denen sich Arsenatome und Cyclopentadienylringe abwechseln. In Abb. 13 ist dies am Beispiel von Cp^*AsBr_2 dargestellt:

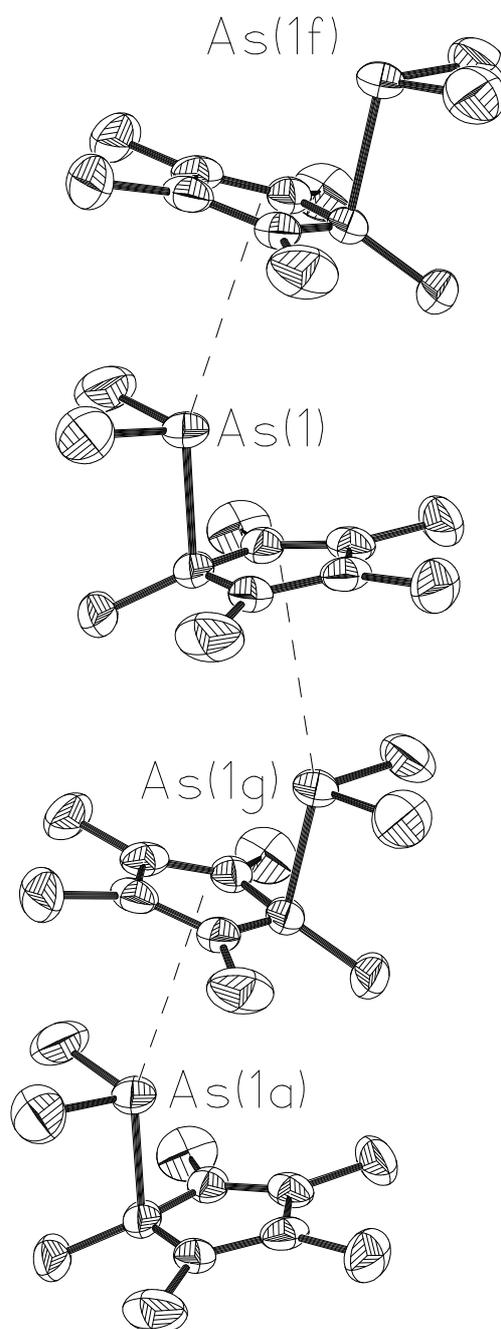


Abbildung 13: Aufbau der Kettenstruktur in Cp^*AsBr_2 .

Die Summe der *van-der-Waals*-Radien für einen solchen Kontakt zwischen einem Arsenatom und einem Pentamethylcyclopentadienylring beträgt 3.60 Å (1.85 Å für das Arsenatom⁷⁵ und 1.75 Å für Pentamethylcyclopentadien⁷⁶). Die Abstände in den untersuchten Verbindungen, vor allem in Pentamethylcyclopentadienylarsendifluorid, sind fast immer deutlich kleiner als die Summe der *van-der-Waals*-Radien. Nur die Iodverbindungen zeigen aufgrund ihrer anderen Packung im Kristall größere Abstände. Bei ihnen ist keine Wechselwirkung mehr anzunehmen. In Tabelle 8 sind die gefundenen Werte zusammengestellt.

Tabelle 8:

Verbindung	Abstand [Å]	Verbindung	Abstand [Å]
$\text{Cp}^* \text{AsF}_2$ ⁷⁷	3.36	$\text{Cp}^* \text{AsI}_2$ (Mod. I)	5.07
$\text{Cp}^* \text{AsCl}_2$ ⁷⁸	3.51	$\text{Cp}^* \text{AsI}_2$ (Mod. II)	6.25
$\text{Cp}^* \text{AsBr}_2$	3.60	TCpAsI_2	4.24

Kontakte dieser Art finden sich auch in den Verbindungen CpSbCl_2 ⁷⁹, $\text{Cp}^* \text{SbCl}_2$ ⁸⁰, CpBiCl_2 ⁸¹ und in Cp_3Bi ⁸².

Im Kristall ergeben sich so parallele Schichten von Halogenatomen, die die Molekülstränge voneinander trennen. Quer zu diesen Schichten verlaufen die Lagen der wechselseitig zueinander parallel stehenden Schichten der Cyclopentadienylreste. Dies ist in Abbildung 14 am Beispiel der Packung von $\text{Cp}^* \text{AsBr}_2$ dargestellt:

⁷⁵ A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68** (1964), 441.

⁷⁶ L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, **3rd. Ed.**, Cornell University, Ithaca, New York, 1960.

⁷⁷ E. V. Avtomonov, *Beiträge zur Strukturchemie von Arsencyclopentadienylen*, Tectum Verlag Marburg, 1996.

⁷⁸ E. V. Avtomonov, pers. Mitteilung.

⁷⁹ W. Frank, *J. Organomet. Chem.*, **406** (1991), 331.

⁸⁰ R. A. Bartlett, A. H. Cowley, P. Jutzi, M. M. Olmstead und H.-G. Stammer, *Organometallics*, **11** (1992), 2837.

⁸¹ W. Frank, *J. Organomet. Chem.*, **386** (1990), 177.

⁸² J. Lorberth, W. Massa, S. Wocadlo, I. Sarraje, S.-H. Shin und X.-W. Li, *J. Organomet. Chem.*, **485** (1995), 149.

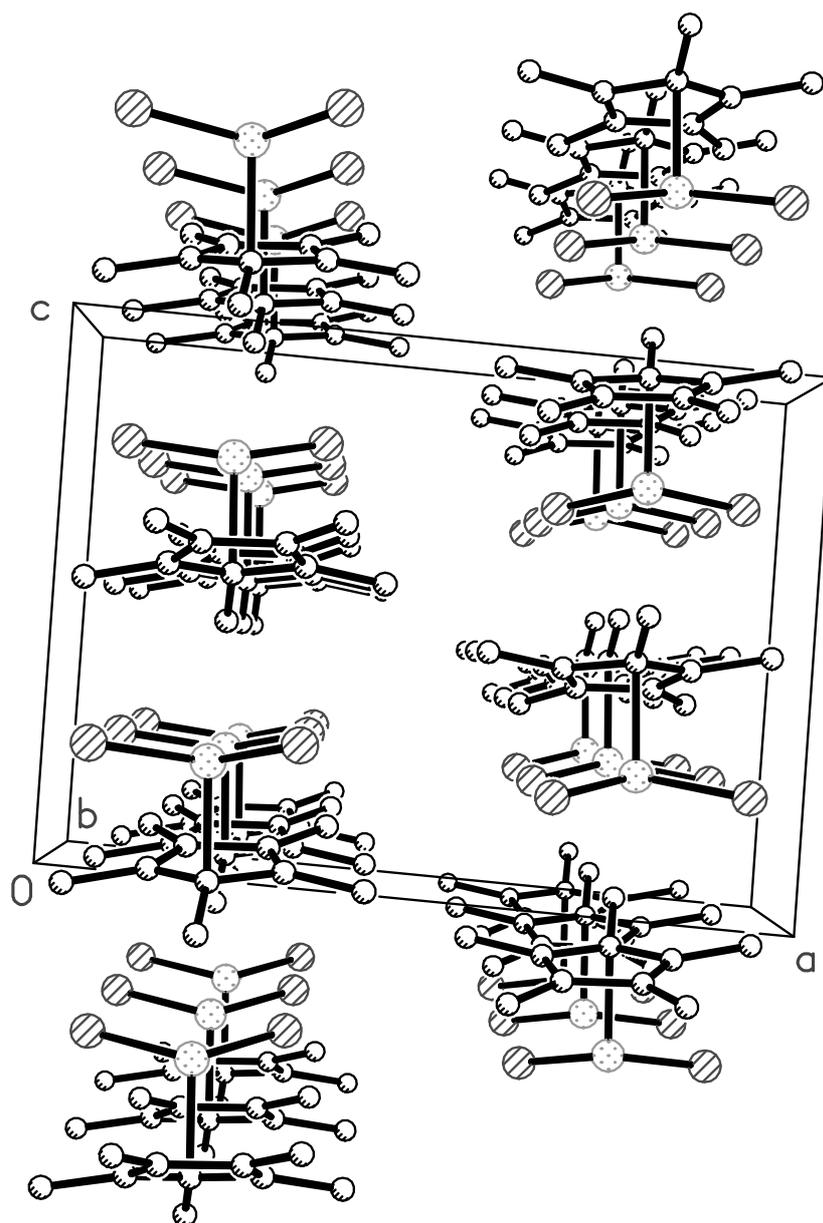


Abbildung 14: Packung von Cp^*AsBr_2 im Kristall.

Diese Packung ist bei den Diiodiden aufgrund sterischer Effekte nicht mehr möglich. Stattdessen bilden sich dimere Einheiten mit schwachen As-As-Kontakten aus. Diese Abstände sind bei Pentamethylcyclopentadienylarsendiiodid (Modifikation 1, aus *n*-Pentan kristallisiert, monoklin, $P2_1/n$) um 37 pm kürzer, bei Pentamethylcyclopentadienylarsendiiodid (Modifikation 2, aus CH_2Cl_2 kristallisiert, triklin, $P\bar{1}$) um 40 pm länger und bei Tetramethylcyclopentadienylarsendiiodid (triklin, $P\bar{1}$) um 23 pm länger als die Summe der *van-der-Waals*-Radien. Abbildung 15 zeigt diese dimeren Einheiten in den drei Kristallstrukturen:

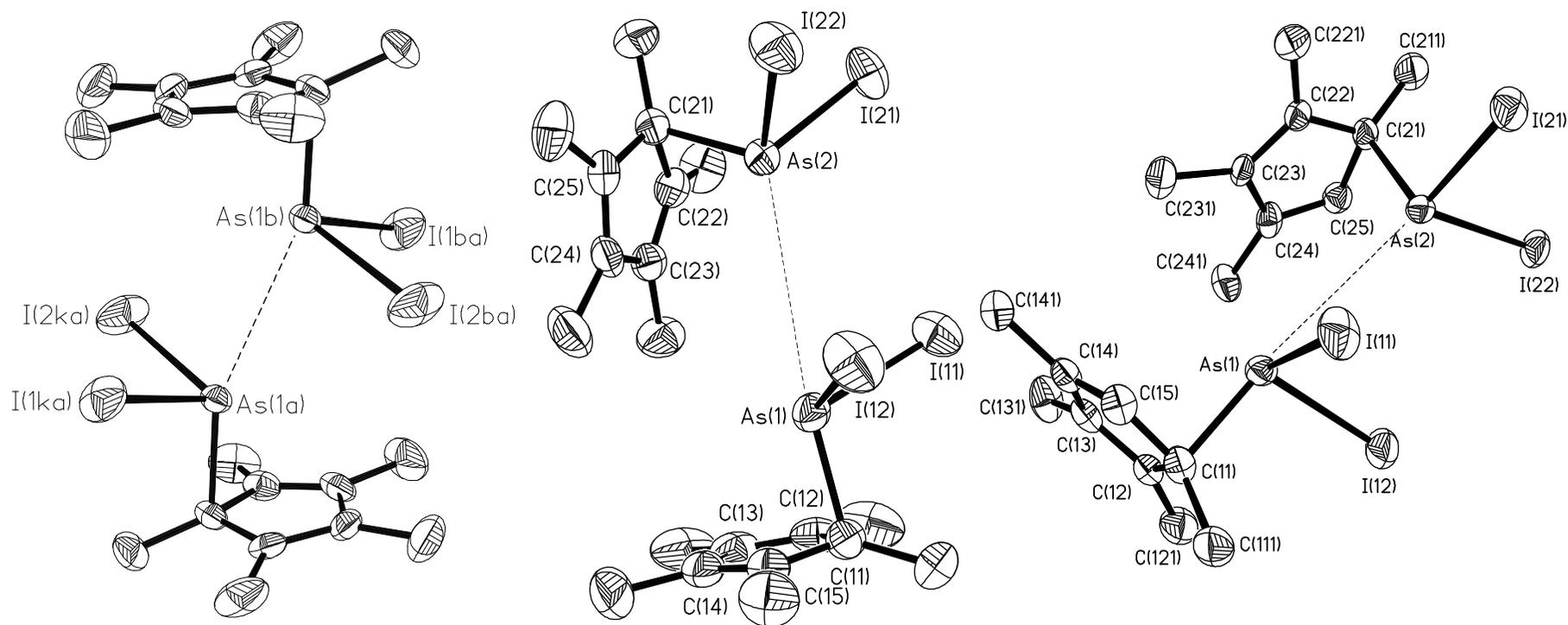


Abbildung 15: Abbildungen der dimeren Arseneinheiten in den drei Kristallstrukturen der beiden untersuchten Cyclopentadienylarsendiiodide; **links:** Modifikation 1 von Cp^*AsI_2 (Kristallisation aus *n*-Pentan); **Mitte:** Modifikation 2 von Cp^*AsI_2 (Kristallisation aus CH_2Cl_2); **rechts:** TCpAsI_2 ; die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Im Kristall des Tetramethylcyclopentadienylarsendiiodids sind diese Einheiten so angeordnet, daß die Lagen der Iodatome die Molekülschichten voneinander trennen. Die kürzesten Iod-Iod-Kontakte entsprechen dabei mit 4.20 \AA ungefähr der Summe der *van-der-Waals*-Radien (3.96 \AA ⁸³). Dies ist in Abbildung 16 dargestellt:

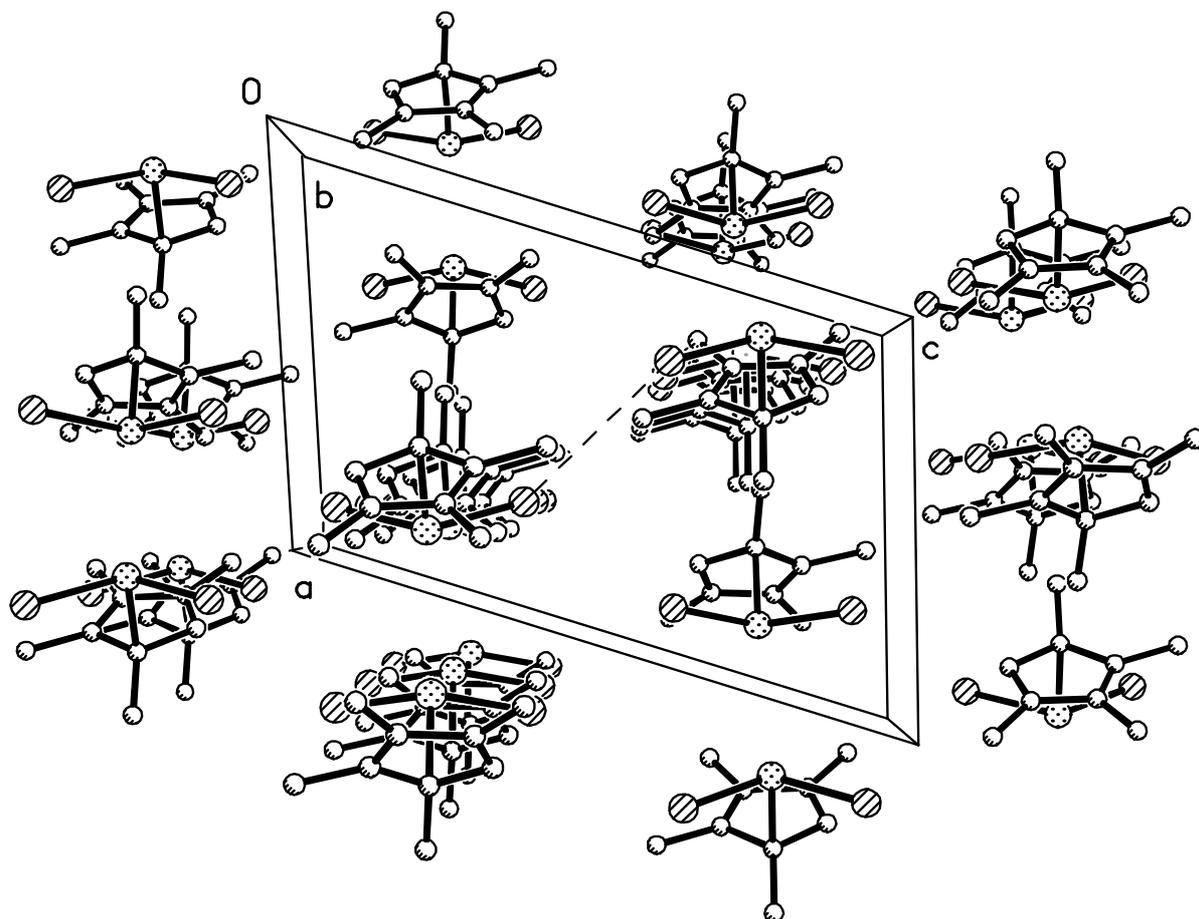


Abbildung 16: Packung von TCpAsI₂ im Kristall

Cp*AsI₂ kristallisiert in 2 Modifikationen. In der Modifikation 2, die durch Kristallisation aus Methylenchlorid erhalten wird, kristallisiert Pentamethylcyclopentadienylarsendiiodid isostrukturell mit Tetramethylcyclopentadienylarsendiiodid. Es tritt dieselbe Anordnung der Molekülschichten auf. Die Packung der Schichten ist aber erheblich enger, so daß enge Iod-Iod-Kontakte von 3.773 \AA auftreten. Dieser Abstand ist um 0.22 \AA kürzer als die Summe der *van-der-Waals*-Radien. Zusätzlich zu diesen nähern sich durch die dichte Packung die Arsenatome innerhalb einer Schicht dicht an ein Iodatome des benachbarten Moleküls an. Der

⁸³ A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68** (1964), 441.

Abstand von 4.046 Å ist nur um 0.21 Å länger als die Summe der *van-derWaals*-Radien. Die Struktur dieser Modifikation ist in Abbildung 17 dargestellt:

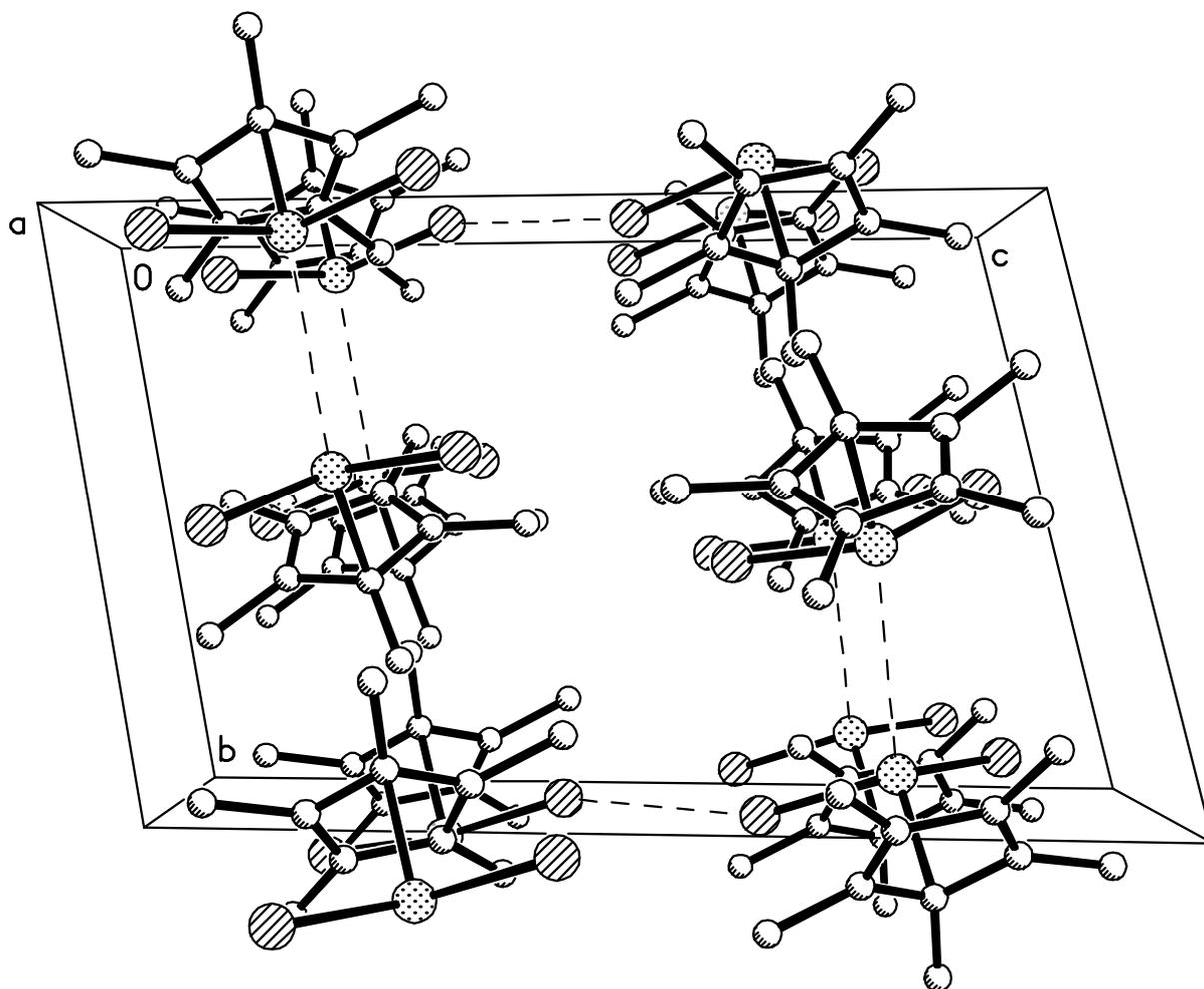


Abbildung 17: Packung der 2. Modifikation von Cp^*AsI_2 im Kristall

Die Packung im Pentamethylcyclopentadienylarsendiiodid in der Modifikation 1 unterscheidet sich etwas von der im Tetramethylcyclopentadienylarsendiiodid. Aufgrund der höheren Symmetrie ($P2_1/n$ gegenüber $P\bar{1}$) entstehen Moleküldoppelschichten, wobei die Ausrichtung einmal mit Blickrichtung entlang der a-Achse parallel zu der Diagonalen $[011]$ und einmal parallel zur Diagonalen $[0\bar{1}1]$ erfolgt. Dies ist in Abbildung 18 dargestellt:

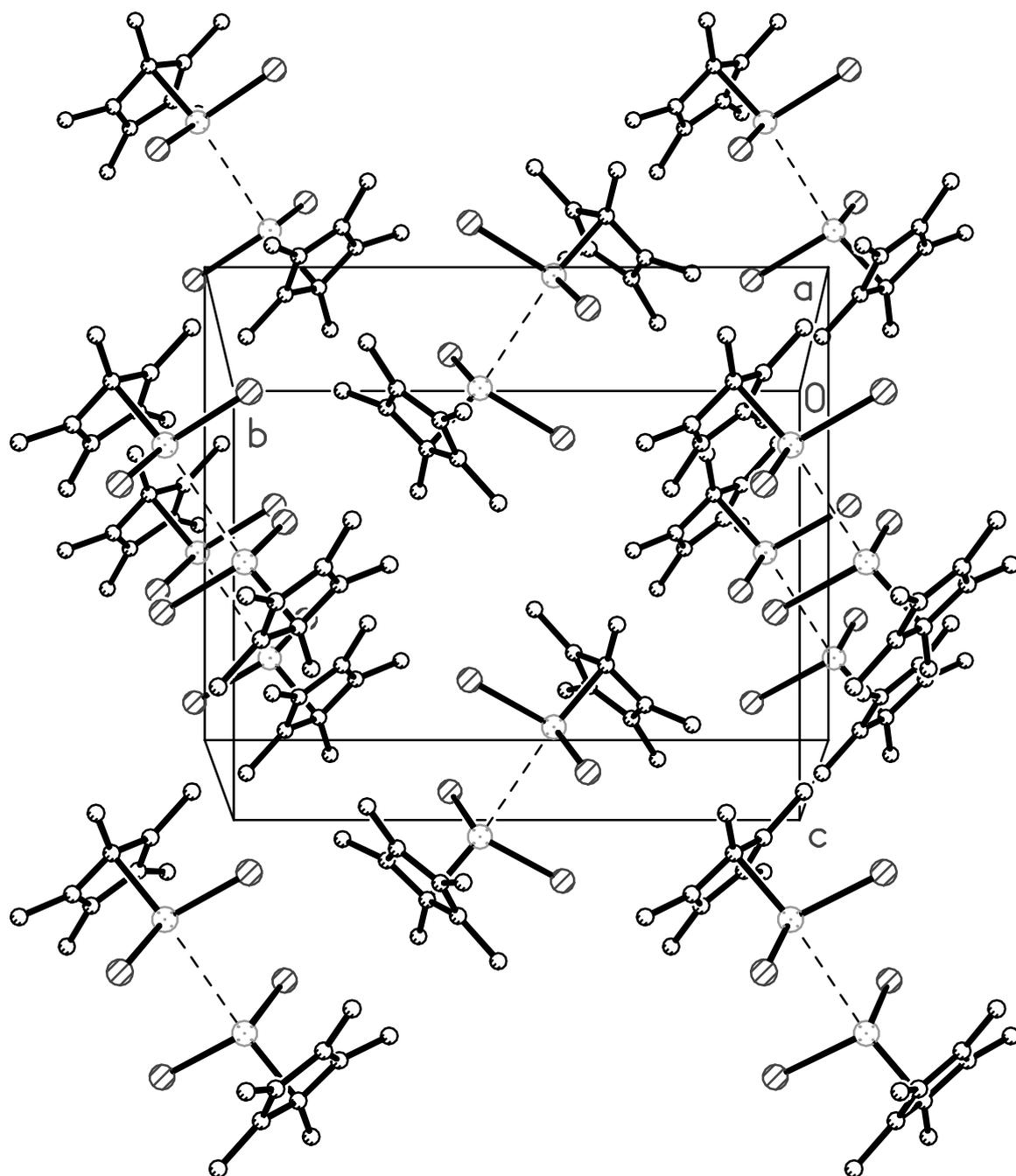


Abbildung 18: Packung der Modifikation 1 von Cp^*AsI_2 im Kristall

Insgesamt belegen die Strukturen der untersuchten Penta- bzw. Tetramethylcyclopentadienylarsendihalogenide das Auftreten einer π -Wechselwirkung zwischen dem „ AsX_2 “-Fragment und dem Diensystem, die die σ -Bindung zwischen dem Arsenatom und dem Cyclopentadienylliganden verstärkt. Die durchgeführten Berechnungen konnten einen Teil der experimen-

tellen Befunde bestätigen. Sie müssen allerdings noch, vor allem durch eine stärkere Berücksichtigung der Elektronenkorrelation und relativistischer Effekte, verbessert werden.

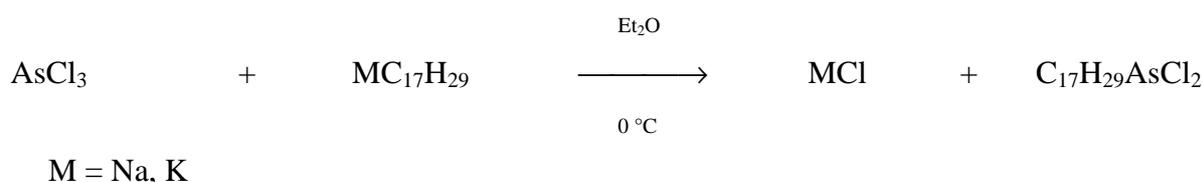
Eine weitgehende Übereinstimmung der Ergebnisse besteht mit den in Kapitel 2.5 am Beispiel der Tetraisopropylcyclopentadienylarsendihalogenverbindungen gemachten Beobachtungen. Ähnlichkeiten sind auch im Vergleich zu den analogen Schwermetallverbindungen zu erkennen. Bei diesen spielen jedoch neben den kovalenten Bindungen auch erhebliche ionische Bindungsanteile eine entscheidende Rolle.

2.5 1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadienylarsendihalogenide

2.5.1 Darstellung der 1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadienylarsendihalogenverbindungen TipCpAsX_2 ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$)

Neben den 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienylarsendihalogeniden stellen die 1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadienylarsendihalogenide eine weitere Klasse von alkylsubstituierten Cyclopentadienylverbindungen des Arsens dar. Durch die vier sperrigen Isopropylgruppen am Cyclopentadienylfragment ist das Arsenatom sterisch noch stärker als in den Pentamethylcyclopentadienylarsendihalogeniden abgeschirmt. Deshalb ist eine zusätzliche erhöhte Stabilität der Verbindungen zu erwarten. Zum anderen bietet sich eventuell die Möglichkeit, die Geschwindigkeit der Umlagerung des Arsenfragments um den Cyclopentadienylrest so zu verlangsamen, daß eine NMR-spektroskopische Beobachtung dieses Vorgangs möglich wird.

Im Jahre 1991 wurde als erstes Beispiel für Verbindungen dieser Klasse 1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadienylarsendichlorid von R. Becker⁸⁴ und unabhängig davon, 1996, von H. Sitzmann⁸⁵ hergestellt und untersucht. Die Darstellung erfolgte jeweils über die Umsetzung eines Alkalielement-Tetraisopropylcyclopentadienids mit Arsentrichlorid in Diethylether bei tiefer Temperatur:



Durch Kristallisation aus Diethylether bei -30°C wurden gut ausgebildete, gelbe Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 90°C erhalten, die röntgenographisch untersucht werden konnten.

⁸⁴ R. Becker, *Synthese von substituierten Cyclopentadienylarsinchloriden und Versuche zur Darstellung von Cyclopentadienylarsinen*, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, 1992.

⁸⁵ Y. Ehleiter, G. Wolmershäuser und H. Sitzmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622** (1996), 923.

Auffallend ist, daß Tetraisopropylcyclopentadienylarsendichlorid wie 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienylarsendichlorid⁸⁶ im kristallinen Zustand über mehrere Tage an Luft stabil ist, wohingegen die Verbindung in Lösung sehr empfindlich gegenüber der Einwirkung von Luft oder Feuchtigkeit ist.

Die Verbindungen $(i\text{-Pr}_4\text{Cp})\text{AsX}_2$ ($X = \text{Br}, \text{I}$) sind grundsätzlich in ähnlicher Weise zugänglich. Die Reaktion von Arsentribromid bzw. Arsenriiodid in Diethylether oder *n*-Pentan bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ führt in guten Ausbeuten zu den gewünschten Produkten.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von 1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadienylarsendiiodid ist die Halogenaustauschreaktion von 1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadienylarsendichlorid mit Kaliumiodid in Diethylether bei Raumtemperatur. Dieser Syntheseweg erspart die zeitaufwendige Synthese oder den Kauf des sehr teuren Arsenriiodids. Außerdem erweist sich bei dem anderen Syntheseverfahren die Abtrennung von Lithiumiodid aus dem Reaktionsgemisch oft als schwierig.

Eine der von Avtomonov⁸⁷ beschriebenen Darstellung von Cp^*AsF_2 analoge Darstellung von 1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadienylarsendifluorid gelang nicht. Als Produkte konnten, neben Resten der Edukte und einem schwarzen Rückstand, der u. a. aus Arsenmetall bestand, nur der monomere Ligand nachgewiesen werden⁸⁸.

1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadienylarsendibromid und -diiodid sind gelbe bzw. rotorange, kristalline Substanzen mit Schmelzpunkten von 95 bis $96\text{ }^\circ\text{C}$ [$(i\text{-Pr}_4\text{Cp})\text{AsBr}_2$] und $117\text{ }^\circ\text{C}$ bis $119\text{ }^\circ\text{C}$ [$(i\text{-Pr}_4\text{Cp})\text{AsI}_2$]. Im Unterschied zu der Dichloroverbindung sind diese beiden Verbindungen aber erheblich empfindlicher gegenüber Licht- und Lufteinwirkung. Während das Dibromid an Luft noch einige Minuten stabil ist, beginnt der Zerfall des Diiodids sofort. Es ist eine auf Abscheidung von elementarem Iod zurückzuführende intensive Rotfärbung zu beobachten, die auf eine Oxidation der Arsen-Iod-Bindung durch Luftsauerstoff schließen läßt. Anschließend führt der Zerfall zu einem komplexen Produktgemisch, in dem neben Arsenmetall vor allem der dimere Ligand nachgewiesen werden kann. In Lösung ist dieser Zerfallsvorgang erheblich beschleunigt.

⁸⁶ Siehe Kapitel 2.4.

⁸⁷ E. V. Avtomonov, K. Megges, S. Wocadlo, J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.*, **524** (1996), 253.

⁸⁸ Siehe Kristallstrukturbestimmung im Anhang.

Das Massenspektrum von TipCpAsBr_2 zeigt das Signal für das Molekülkation mit einer Intensität von 5 % mit der für ein Dibromid charakteristischen Isotopenverteilung. Die intensivsten Signale ergeben sich vor allem aus dem Zerfall des Liganden, der über die sukzessive Abspaltung der Isopropylgruppen erfolgt. Als stärkster Peak erscheint ein Signal bei $m/e = 107$, das einem $\text{C}_8\text{H}_{11}^+$ -Fragment zugeordnet werden kann. Neben diesen sind vor allem noch die Signale für das durch Abspaltung eines Bromidions entstehende TipCpAsBr^+ mit hohen relativen Intensitäten (43 %) zu beobachten.

Im Fall des TipCpAsI_2 kann das Signal des Molekülkations nicht beobachtet werden. Das beobachtete Fragment mit der größten Masse entspricht dem dimeren Liganden. Es tritt mit einer relativen Intensität von 1 % auf. Als stärkstes Signal erscheint der Peak für AsI_3^+ , der in den Massenspektren von allen untersuchten Arseniodiden mit hohen Intensitäten nachgewiesen werden konnte. Weitere Signale ergeben sich hieraus durch Abspaltung von Iodatomen. Wie im Falle des Dibromids sind neben diesen die Signale für die Zerfallsprodukte des Liganden mit hohen Intensitäten zu beobachten.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (in C_6D_6) der beiden Verbindungen zeigen bei Raumtemperatur ein Singulett bei 6.29 ppm (6.23 ppm), zwei Septetts bei 2.82 ppm und 2.92 ppm (2.77 ppm und 2.92 ppm) und vier Dubletts bei 0.84 ppm, 1.03 ppm, 1.11 ppm und 1.33 ppm (0.83 ppm, 1.01 ppm, 1.10 ppm und 1.39 ppm)⁸⁹ mit Intensitätsverhältnissen von 1:2:2:6:6:6:6. In den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (in C_6D_6) finden sich Signale bei 145.0 ppm und 124.5 ppm (144.1 ppm und 124.0 ppm) für die Ringkohlenstoffatome, bei 23.4 ppm, 22.9 ppm, 22.2 ppm und 22.1 ppm (23.3 ppm, 22.4 ppm und 21.7 ppm) für die Methylkohlenstoffatome und bei 28.2 ppm und 26.9 ppm (29.0 ppm und 26.8 ppm) für die Methinkohlenstoffatome. Dieses Signalmuster scheint einer starren Molekülstruktur zu entsprechen, bei der das Arsendihalogenfragment in allylischer Stellung benachbart zu dem einzigen vinyllischen Wasserstoffatom an den Cyclopentadienylring gebunden ist. Dem entsprechen auch die Festkörperstrukturen der beiden Verbindungen, die durch röntgenographische Messungen bestimmt wurden⁹⁰. In Lösung ist dagegen eine schnelle sigmatrope Umlagerung des Arsenatoms um den Cyclopentadienylring zu erwarten. Entsprechende Beobachtungen wurden auch im Fall der Pentamethylcyclo-

⁸⁹ Werte für Tetraisopropylcyclopentadienylarsendiiodid in Klammern.

⁹⁰ Siehe nächstes Kapitel.

tadienylverbindungen gemacht. In Abbildung 19 sind die aus einer 1-5-Elementumlagerung hervorgegangenen Isomeren des Tetraisopropylcyclopentadienylarsendiiodids dargestellt:

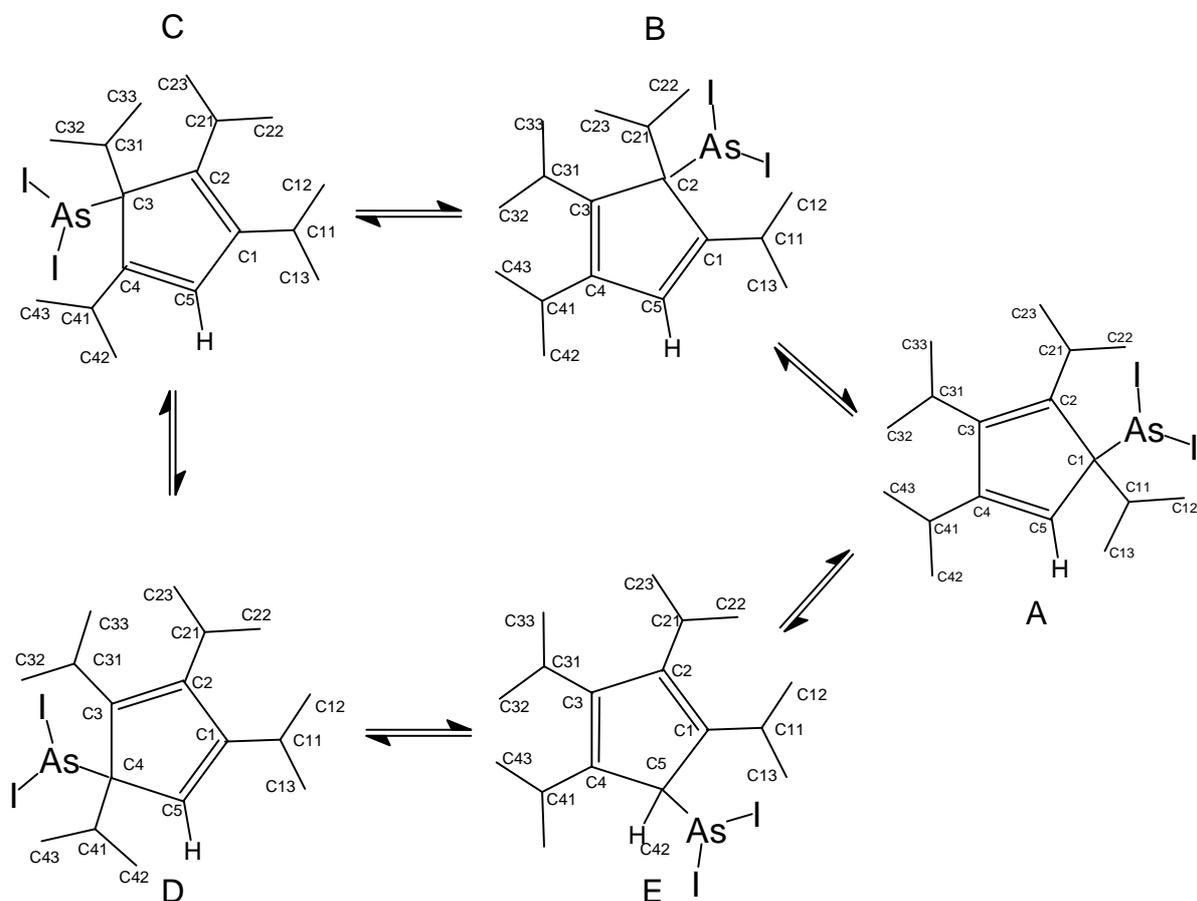


Abbildung 19: Umlagerungen in TipCpAsI_2 .

Ausgehend von Struktur A ergeben sich die Strukturen B, C, D und E durch einen “1,5-Shift“ des Arsenidihalogenrestes, wobei die Strukturen B und C und A und D paarweise äquivalent sind. Das Arsenfragment bleibt dabei immer in allylischer Stellung. Das an den Ring gebundene Wasserstoffatom befindet sich bis auf Struktur E immer in vinyllischer Stellung.

Bei der genaueren Betrachtung jeder dieser isomeren Strukturen fällt auf, daß in einer starren Struktur die Protonen der Methylgruppen diastereotop⁹¹ sind, da sich jeweils immer eine der beiden Methylgruppen der Isopropylgruppen oberhalb und eine unterhalb der Ringebene befindet. Dies ist in Abbildung 20 am Beispiel des Isomeren E skizziert:

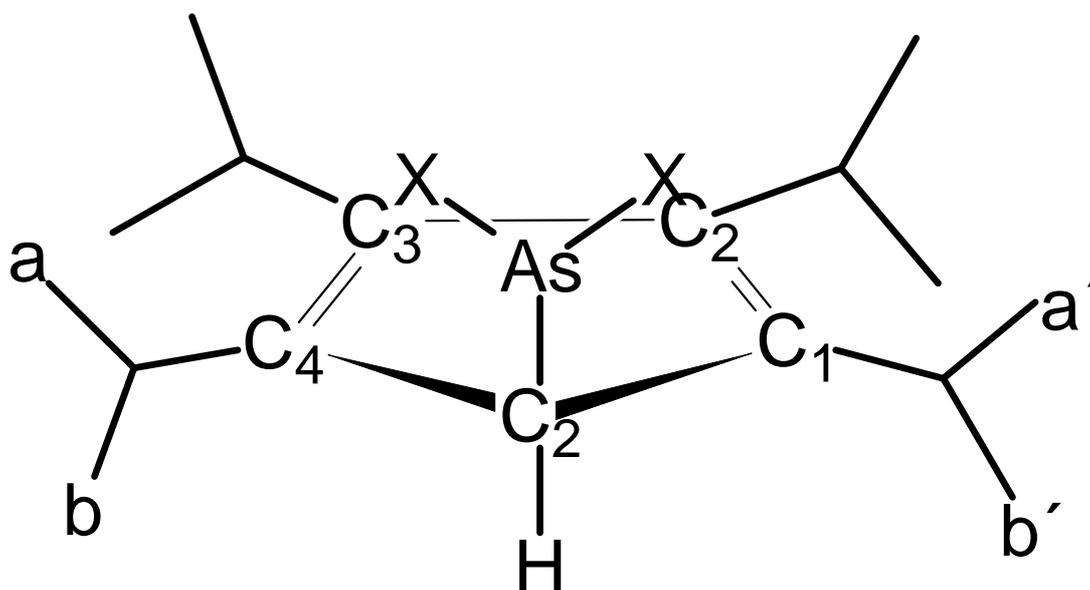


Abbildung 20: Diastereotopie der Methylgruppen in TipCpAsX_2 .

In einer starren Struktur wären somit für die Protonen der Methylgruppen in den Isomeren A, B, C und D jeweils acht Signale zu erwarten. Isomer E ergäbe aufgrund der Spiegelsymmetrie nur vier Signale. Hierin liegt auch der Schlüssel zur Erklärung des beobachteten Signalmusters. Es bieten sich zwei sehr ähnliche Ansätze an, bei denen dem Isomer E eine besondere Bedeutung zukommt.

Von H. Sitzmann, der die entsprechenden Tetraisopropylcyclopentadienylphosphor-, arsen-, antimon- und bismutdichloride synthetisiert und NMR-spektroskopisch untersucht hat, wird vorgeschlagen, eine "Oszillation" des Arsendihalogenrestes über Isomer E zwischen den Strukturen A und D anzunehmen⁹². Hierdurch ergäbe sich im zeitlichen Mittel ein Bild entsprechend Isomer E mit einer Symmetrieebene durch das Molekül. Jeweils zwei Isopropylgruppen an C1 und C4 sowie C2 und C3 würden äquivalent werden. Es wären dann nur noch vier Signale für die Methylprotonen zu beobachten.

⁹¹ H. Sitzmann, *J. Organomet. Chem.*, **354** (1988), 203.

⁹² Y. Ehleiter, G. Wolmershäuser und H. Sitzmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622** (1996), 923.

Auch die beobachtete Signalverbreiterung an zwei der vier Signalgruppen kann durch die direkte Wechselwirkung mit dem benachbarten Arsenatom erklärt und die Signale den Isopropylgruppen an C1 und C4 zugeordnet werden. Allerdings konnte die von H. Sitzmann am Beispiel des TipCpPCl_2 , TipCpPBr_2 und TipCpAsCl_2 beobachtete Aufspaltung der Signale der Methinprotonen bei tiefen Temperaturen im Fall von TipCpAsBr_2 und TipCpAsI_2 nicht nachgewiesen werden. Das kann jedoch darauf zurückzuführen sein, daß die Aktivierungsenergie für die Umlagerung in diesem Fall zu niedrig ist, um im betrachteten Temperaturbereich zwischen -80 °C und $+100\text{ °C}$ den Prozeß ausreichend für eine NMR-spektroskopische Beobachtung zu verlangsamen.

Ein anderer Ansatz schließt die Umlagerung des Arsendihalogenfragments um den ganzen Ring mit ein. Hierbei kann durchaus, wie von H. Sitzmann angenommen, die Umlagerung über Isomer E am schnellsten verlaufen. Unter der Annahme, daß die Aktivierungsenergien für alle diese Prozesse hinreichend klein sind, ergibt sich eine Situation, die der für Tetramethylcyclopentadienylarsendiiodid diskutierten ähnelt. In diesem Fall würden die dort für die Methylgruppen auftretenden zwei Signale zu einer Vierergruppe verdoppelt, weil die Diastereotopie der Methylgruppen berücksichtigt werden müßte. Auch in diesem Fall kann der Einfluß des Arsenatoms und der beiden Halogenatome für die beobachteten Signalverbreiterungen verantwortlich gemacht werden. Er würde dann allerdings eher alle oberhalb der Ringebene liegenden Methylgruppen und nicht die benachbarten Isopropylgruppen stärker betreffen. Aus diesem Grunde müßten die verbreiterten Signale den Protonen an diesen Kohlenstoffatomen zugeordnet werden.

Welcher dieser Ansätze der beste ist oder ob andere Erklärungsansätze eine bessere Beschreibung ermöglichen, müssen weitere Untersuchungen zeigen. Allerdings sprechen die Erfahrungen⁹³, die bisher bei der Analyse entsprechender Verbindungen gemacht wurden, dafür, daß die Berücksichtigung einer schnellen sigmatropen 1,5-Umlagerung um den gesamten Cyclopentadienylring die wahrscheinlichere der beiden Deutungen darstellt. Aus den vorhandenen Daten kann allerdings keine abschließende Beurteilung vorgenommen werden.

⁹³ P. Jutzi, *Chem. Rev.*, **86** (1986), 983.

2.5.2 Kristallstrukturen der 1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadienylarsendihalogenide

Vor allem in der Arbeitsgruppe von H. Sitzmann⁹⁴ wurden umfangreiche Untersuchungen auf dem Gebiet der Tetraisopropylcyclopentadienylverbindungen der Elemente der Gruppe 15 des Periodensystems durchgeführt. Es gelang ihnen, die Verbindungen $(R_4Cp)MCl_2$ und $(R_4Cp)PBr_2$ ($R = i\text{-Pr}$, $M = P, As, Sb, Bi$) darzustellen und durch Röntgenstrukturanalysen zu charakterisieren. Die Verbindungen zeigten im Kristall neben der σ -Bindung einen mit steigendem Metallcharakter des Heteroatoms zunehmenden π -Charakter der Bindung des Heteroatoms an den Cyclopentadienylliganden. Dies führt dazu, daß von einer σ -Bindung mit nur sehr geringen π -Anteilen im Fall des Tetraisopropylcyclopentadienylphosphordichlorids ein Übergang zu einer pseudo- η^3 -Bindung in der entsprechenden Antimonverbindung erfolgt. Sie zeichnet sich durch eine deutliche Wechselwirkung zwischen dem Antimonatom und den Ringkohlenstoffatomen C2 und C5 aus. Diese Tendenz setzt sich im Fall von Tetraisopropylcyclopentadienylbismutdichlorid fort und führt zu drei ähnlich großen Bismut-Kohlenstoff-Abständen ($Bi-C1 = 2.46 \text{ \AA}$, $Bi-C2 = 2.67 \text{ \AA}$, $Bi-C5 = 2.58 \text{ \AA}$). Bei dieser Verbindung sind allerdings auch erhebliche ionische Bindungsanteile zu berücksichtigen.

Ähnliche Effekte werden auch bei den beiden Verbindungen $TipCpAsBr_2$ und $TipCpAsI_2$ gefunden. In beiden Fällen steht das Arsenatom fast senkrecht zur Ebene des Cyclopentadienylrings. Durch die benachbarten sterisch anspruchsvollen Isopropylliganden ergibt sich gegenüber den symmetrischen Pentamethylcyclopentadienylarsendihalogeniden eine Verzerrung, die die Koordination im Fall des Tetraisopropylcyclopentadienylarsendiiodids von einer pseudo- η^3 -Koordination in eine pseudo- η^2 -Koordination übergehen läßt. Es ist eine deutliche Neigung des Arsendihalogenrestes in Richtung des Ringkohlenstoffatoms C5 zu beobachten. Dies ist in Abbildung 21 dargestellt:

⁹⁴ Y. Ehleiter, G. Wolmershäuser und H. Sitzmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622** (1996), 923.

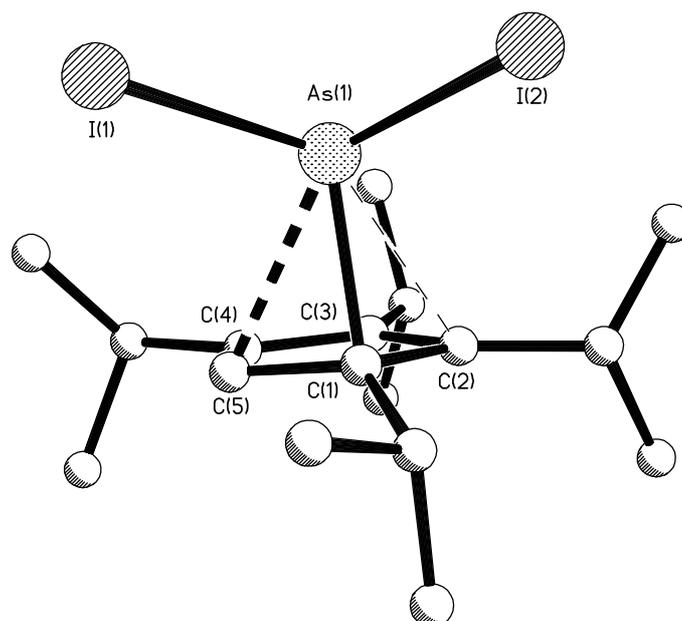


Abbildung 21: Molekülstruktur von TipCpAsI₂.

Wie im Fall der Pentamethylcyclopentadienylarsendihalogenide zeigen sich im Vergleich zu den Trihalogenverbindungen etwas vergrößerte Arsen-Halogen-Abstände und verkleinerte X-As-X-Winkel. In Tabelle 9 werden diese Bindungslängen und -winkel denen in den Trihalogeniden gegenübergestellt.

Tabelle 9: As-X-Bindungslängen und X-As-X-Bindungswinkeln in TipCpAsX₂ und AsX₃:

Verbindung	As-X-Bindungslänge [pm]	X-As-X-Bindungswinkel [°]	Literatur
AsCl ₃	216.4	98.4	a) ⁹⁵
TipCpAsCl ₂	223.4(2)	94.2(1)	⁹⁶
AsBr ₃	233	99.7	⁹⁷
TipCpAsBr ₂	239.5 (1)	94.43(2)	diese Arbeit
AsI ₃	255.7	100.2	⁹⁸
TipCpAsI ₂	263.7(1)	94.51(4)	diese Arbeit

a) aus Elektronenbeugungsexperimenten

⁹⁵ Y. Morino, K. Kuchitsu und T. Moritani, *Inorg. Chem.*, **8** (1966), 71.

⁹⁶ R. Becker, *Synthese von substituierten Cyclopentadienylarsinchloriden und Versuche zur Darstellung von Cyclopentadienylarsinen*, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, 1992.

⁹⁷ J. Trotter, *Z. Kristallographie*, **122** (1965), 230.

⁹⁸ Y. Morino, T. Ukaji und T. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **39** (1966), 71.

Auch bei diesen Verbindungen ergibt sich am Arsenatom eine pyramidale Koordination. Die Verkleinerung der X-As-X-Winkel gegenüber den Trihalogeniden beträgt aber nur noch 4.2 ° bis 5.7 °. Auch die Verlängerungen der Arsen-Halogen-Bindungen fallen mit etwa 6.5 pm bis 8 pm etwas geringer aus, als es bei den Pentamethylcyclopentadienylarsendihalogeniden beobachtet wurde. Der Abstand des Arsenatoms zu dem Ringkohlenstoffatom C1 variiert gegenüber diesen Verbindungen jedoch nur sehr gering. Dies läßt darauf schließen, daß die als primäre Wechselwirkung diskutierte Überlappung der Arsen-Kohlenstoff σ -Bindung mit dem unbesetzten π^* -Orbital des Dienfragments in diesem Fall kaum vermindert wird. Die angenommene sekundäre Wechselwirkung des HOMO's des Diensystems mit a_2 -Symmetrie mit den σ^* -Orbitalen der Arsen-Halogen-Bindungen ist durch die sterischen Einflüsse der Isopropylgruppen am Cyclopentadienylring und der daraus resultierenden unsymmetrischen pseudo- η^2 -Koordination eingeschränkt. Aus diesem Grund fallen die Veränderungen in den Arsen-Halogen-Bindungen und -winkeln geringer aus als bei den Pentamethylcyclopentadienylarsendihalogeniden. In Tabelle 10 werden ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Tetraisopropylcyclopentadienylarsendihalogenide mit denen des 1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadiens verglichen.

Tabelle 10: Vergleich von Bindungslängen [pm] und -winkeln [°] in $C_{17}H_{29}AsX_2$ und $C_{17}H_{30}$

	$C_{17}H_{29}AsBr_2$	$C_{17}H_{29}AsI_2$	$C_{17}H_{29}AsCl_2$ ⁹⁹	$C_{17}H_{30}$
As(1)-C(1)	205.1(4)	207.6(8)	202.9(7)	
As(1)-X(1)	239.4(1)	263.5(1)	223.0(3)	
As(1)-X(2)	239.7(1)	264.0(1)	223.8(2)	
As(1)-C(5)	246.5(4)	242.8(9)		
As(1)-C(2)	254.6(4)	260.0(9)		
C(1)-C(5)	146.5(5)	140.6(13)	147.0(1)	149.3(4)
C(1)-C(2)	148.8(5)	155.3(12)	148.7(1)	134.1(4)
C(1)-C(11)	152.2(5)	156.2(11)	157.1(1)	150.6(4)
C(5)-C(4)	135.7(6)	126.1(13)	139.0(1)	149.9(4)
C(5)-H(5)	89(4)			96(2)

⁹⁹ R. Becker, *Synthese von substituierten Cyclopentadienylarsinchloriden und Versuche zur Darstellung von Cyclopentadienylarsinen*, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, 1992.

	C₁₇H₂₉AsBr₂	C₁₇H₂₉AsI₂	C₁₇H₂₉AsCl₂	C₁₇H₃₀
C(5)-H(52)				107(3)
C(4)-C(3)	144.9(5)	142.8(11)	146.9(1)	134.4(4)
C(3)-C(2)	139.0(5)	142.1(11)	136.6(1)	149.1(4)
C(1)-As(1)-X(1)	109.50(11)	103.3(3)	107.8(2)	
C(1)-As(1)-X(2)	99.53(10)	110.5(3)	99.4(2)	
X(1)-As(1)-X(2)	94.43(2)	94.51(4)	94.2(1)	
C(1)-As(1)-C(5)	36.41(13)	35.3(3)		
X(1)-As(1)-C(5)	90.99(10)	91.0(2)		
X(2)-As(1)-C(5)	133.51(10)	135.8(2)		
C(5)-C(1)-C(2)	104.0(3)	107.5(7)	105.6(6)	108.6(2)
C(5)-C(1)-C(11)	122.1(3)	124.7(9)	119.3(6)	121.8(2)
C(2)-C(1)-C(11)	122.3(3)	118.9(8)	121.6(7)	129.5(3)
C(5)-C(1)-As(1)	87.4(2)	86.2(6)	89.7(4)	
C(2)-C(1)-As(1)	90.4(2)	90.3(4)	92.4(4)	
C(11)-C(1)-As(1)	121.9(3)	120.1(5)	121.1(5)	
C(4)-C(5)-C(1)	110.2(4)	108.6(9)	107.8(2)	104.7(2)
As(1)-C(5)-H(5)	107(2)			
H(5)-C(5)-H(52)	107(2)			100(2)
C(5)-C(4)-C(3)	108.9(3)	114.5(9)	108.8(6)	108.4(2)
C(2)-C(3)-C(4)	108.4(3)	107.5(7)	108.7(6)	109.0(2)
C(3)-C(2)-C(1)	108.3(3)	101.6(6)	108.5(6)	109.2(2)

Es zeigt sich, daß unter Berücksichtigung der Standardabweichungen in allen Fällen eine Lokalisierung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einzel- und Doppelbindungen im Ring möglich ist. In den drei Arsenverbindungen befindet sich das Arsendihalogenfragment in allylischer Stellung benachbart zu dem einzigen vinyllischen Wasserstoffatom, während sich im freien Liganden beide Ringwasserstoffatome in allylischer Stellung befinden. Die ungewöhnlichen Bindungslängen im Cyclopentadienylring und die stark abgeflachten thermischen Ellipsoide einiger Kohlenstoffatome bei Tetraisopropylcyclopentadienylarsendiiodid sind auf eine Fehlordnung des Cyclopentadienylrestes zurückzuführen, die im Zusammenhang mit den Strukturen der Diazadiarsetane in Kapitel 2.7 dieser Arbeit besprochen werden wird.

Das Dichlorid und das Dibromid kristallisieren mit sehr ähnlichen Gitterkonstanten in einer kleinen triklinen Zelle in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ und zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die chiralen Moleküle werden in der Elementarzelle durch das Inversionszentrum achiral gepackt. Eine Darstellung der Struktur von TipCpAsBr_2 mit Blickrichtung entlang der b-Achse ist in Abbildung 22 gegeben. Sie zeigt parallele Schichten von Cyclopentadienylringen, die durch die Lagen der Arsen- und Bromatome getrennt sind. Die Kontakte zwischen den Arsen- und Bromatomen zweier benachbarter Lagen entsprechen mit 3.88 \AA in etwa der Summe der *van-der-Waals*-Radien (3.70 \AA^{100} für Arsen-Brom-Kontakte).

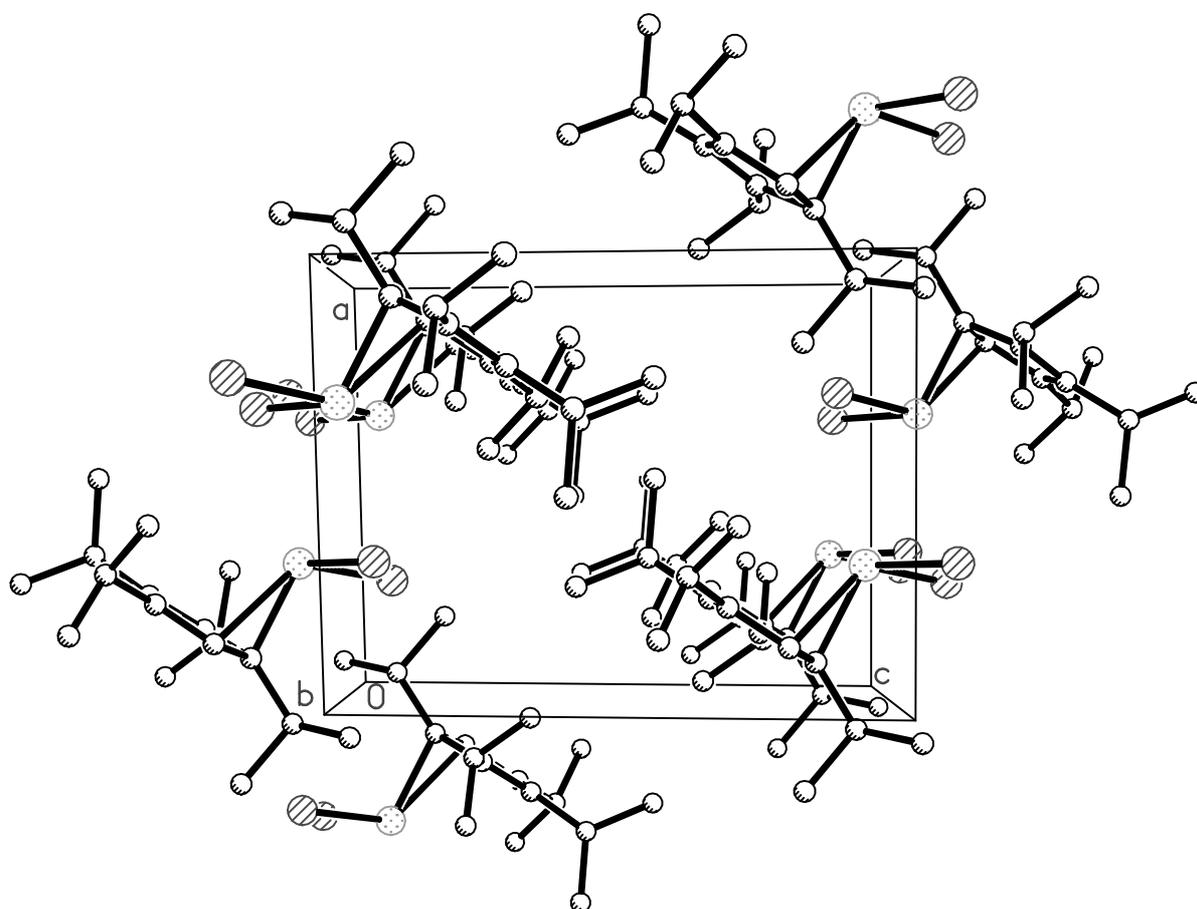


Abbildung 22: Packung von TipCpAsBr_2 im Kristall; Blickrichtung entlang der b-Achse.

Das Diiodid kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der im Vergleich zum Dibromid etwa doppelt so großen Elementarzelle. Diese Raumgruppe er-

¹⁰⁰ A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68** (1964), 441.

möglichst die Packung der chiralen Moleküle in einer sehr dichten Anordnung¹⁰¹. Auch in dieser Struktur sind die parallelen Schichten der Cyclopentadienylringe durch die Arsen-dihalogenreste voneinander getrennt. Die kürzesten Abstände zwischen diesen Schichten betragen 4.03 Å für den Kontakt von einem Arsen- mit einem Iodatom der benachbarten Schicht. Dies ist etwas mehr als die Summe der *van-der-Waals*-Radien (3.83 Å). Die Packung der Moleküle in TipCpAsI_2 ist in Abbildung 23 mit Blick in Richtung der a-Achse dargestellt:

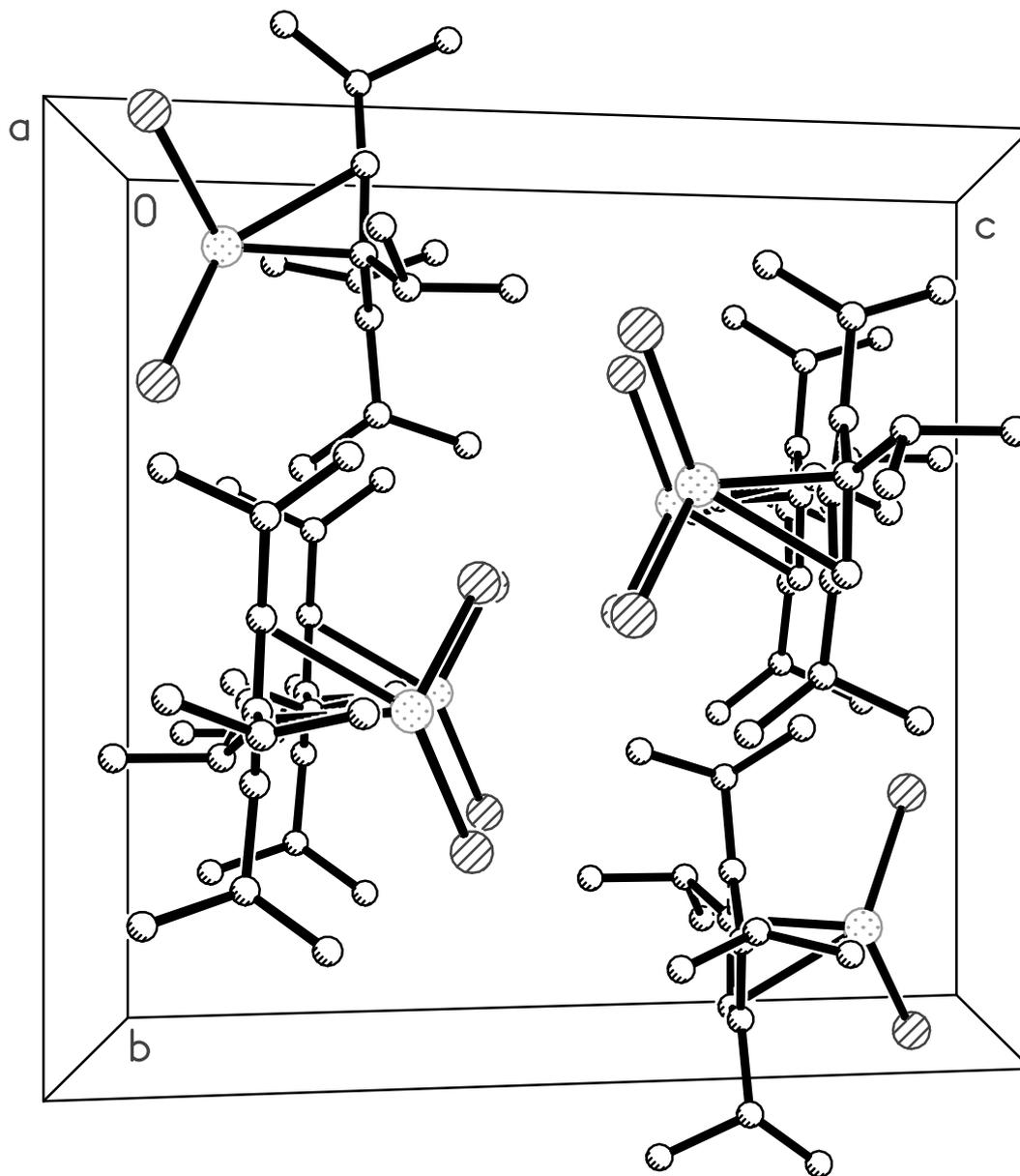


Abbildung 23: Packung von TipCpAsI_2 im Kristall; Blickrichtung entlang der a-Achse.

¹⁰¹ W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner Verlag, Stuttgart, 1994.

Zusammenfassend lassen sich die Strukturen analog zu denen der Penta- und Tetramethylcyclopentadienylarsendihalogenide beschreiben. Bei diesen konnte neben der σ -Bindung zwischen dem Arsenatom und dem Cyclopentadienylliganden das Auftreten einer π -Wechselwirkung zwischen dem „AsX₂“-Fragment und dem Diensystem nachgewiesen werden. Trotz des größeren Raumanpruchs der Isopropylliganden wird diese Wechselwirkung in den Tetraisopropylcyclopentadienylverbindungen kaum geschwächt.

2.6 1,2-Dicyclopentadienyl-1,2-dihalogendiarsanverbindungen (RCpAsX)₂ (R = Cp*, TCp, TipCp; X = Br, I)

Wie bereits in Kapitel 2.3 besprochen wurde, führt die Reduktion von Alkylarsendihalogeniden mit geeigneten Reduktionsmitteln in mehreren Reaktionsschritten zu Tetraalkyltetraarseniden. Es konnte gezeigt werden, daß unter geeigneten Bedingungen sowohl das intermediär auftretende Dialkyldihalogendiarsan als auch das Tetraalkyltetraarsenid isoliert werden können. Es bleibt nun nachzuweisen, daß die im Fall des *t*-Butylarsendiiodids erzielten Ergebnisse auch auf Cyclopentadienylderivate des Arsens übertragbar sind. Diese Verbindungen sind synthetisch und strukturell erheblich interessanter als Alkylarsenverbindungen, da sich durch Variation der Substituenten am Cyclopentadienylliganden gezielt unterschiedlichste Eigenschaften der Verbindungen realisieren lassen. Vor allem die Möglichkeit, ungewöhnliche Koordinationen und Oxidationsstufen zu stabilisieren, verhelfen diesen Liganden zu ihrer Popularität. Schon am Beispiel der monomeren Cyclopentadienylarsendihalogenide konnten interessante π -Wechselwirkungen zwischen dem Arsenatom und den Cyclopentadienylliganden beobachtet werden¹⁰². In den dimeren Verbindungen sollten zusätzliche π -Wechselwirkungen mit dem an das Nachbararsenatom gebundenen Cyclopentadienylliganden möglich sein, wodurch ungewöhnliche Koordinationssphären um das Arsenatom erreicht werden können. Eine mögliche Koordination eines Arsenatoms in einer solchen Verbindung ist in Abbildung 24 dargestellt:

¹⁰² Siehe Kapitel 2.4 und 2.5.

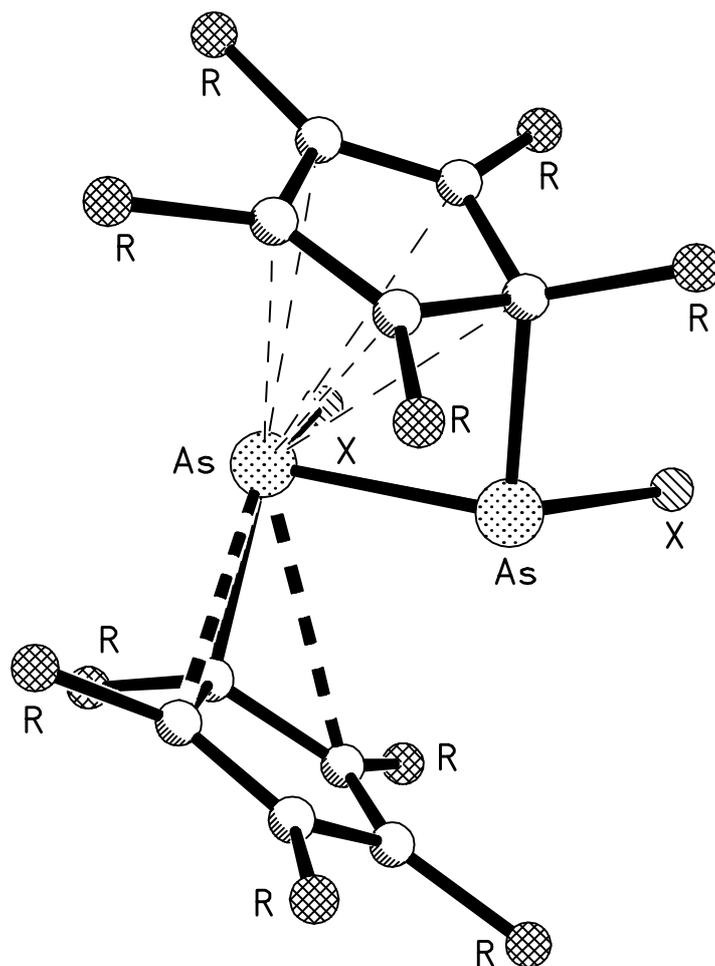


Abbildung 24: Zusätzliche π -Wechselwirkungen in dimeren Cyclopentadienylarsanen

Die in diesen Verbindungen möglichen Wechselwirkungen sollen anhand von Kristallstrukturbestimmungen untersucht werden. Sie sollte auch Aufschluß darüber geben, ob die dimeren Verbindungen bevorzugt in der *meso*- oder *rac*-Form vorliegen.

Aus präparativer Sicht ist besonders die Gruppe der dimeren Dicyclopentadienyldihalogenidiarsane von großem Interesse. Durch die reaktiven Halogenfunktionen an den Arsenatomen stellen sie bestens geeignete Ausgangsverbindungen zur Darstellung von kleineren Clusterverbindungen des Arsens und asymmetrisch substituierten Diarsanen dar¹⁰³.

Es ist auch noch nicht abschließend geklärt, ob diese Substanzen als stabile Zwischenstufen der Reduktion von Cyclopentadienylarsendihalogeniden isoliert werden können. In den bisher

¹⁰³ X.-W. Li, J. Lorberth und K. Harms, *J. Organomet. Chem.*, **483** (1994), 229.

durchgeführten Versuchen ist es zwar gelungen, sowohl Arsetanverbindungen¹⁰⁴ als auch Beispiele für Diarsene als Endprodukte der Reduktionsreaktionen strukturell zu untersuchen¹⁰⁵. Der durch eine Röntgenstruktur geführte Beleg für die Existenz kleiner dimerer Dicyclopentadienyldiarsandihalogenide steht aber noch aus.

Strukturen, Eigenschaften und chemisches Verhalten dieser dimeren Arsenverbindungen sind bis heute kaum untersucht. Bei den wenigen strukturell untersuchten Diarsendihalogeniden ist die Dihalogenidiarseneinheit in ein größeres polyzyklisches System eingespannt¹⁰⁶.

2.6.1 Übersicht über die Versuche zur Darstellung von 1,2-Dicyclopentadienyl-1,2-dihalogenidiarsanen

In Kapitel 2.3.2 wurden mehrere Synthesewege zur Darstellung von 1,2-Dihalogenidiarsanen untersucht. Die Versuche, die dort erzielten Ergebnisse auf Cyclopentadienylarsenverbindungen zu übertragen, führen zu sehr ähnlichen Beobachtungen. Auch bei diesen kann die Reduktion von Cyclopentadienylarsendihalogeniden mit Metallen (Li, Ca, Mg, Zn) nicht als Darstellungsmethode genutzt werden. Die Reduktionsversuche mit den Metallen ergeben in allen Fällen komplexe Produktgemische, aus denen die gewünschten Verbindungen nicht isoliert werden können. Diese Gemische erweisen sich zudem als äußerst temperatur-, licht-

¹⁰⁴ R. Becker, *Fluorierte Alkylarsane für die MOVPE und isopropylsubstituierte Cyclopentadienylarsane*, Tectum Verlag Marburg, 1995.

¹⁰⁵ A. H. Cowley, J. G. Lasch, N. C. Norman und M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983), 5506.

A. H. Cowley, J. E. Kilduff, J. G. Lasch, S. K. Mehrotra, N. C. Norman, M. Pakulski, B. R. Whittlesey, J. L. Atwood und W. E. Hunter, *Inorg. Chem.*, **23** (1984), 2582.

A. H. Cowley, J. G. Lasch, N. C. Norman und M. Pakulski, *Angew. Chem.*, **95** (1983), 1019, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **22** (1983), 978.

A. H. Cowley, N. C. Norman und M. Pakulski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985), 383.

¹⁰⁶ U. Müller und H. Sinning, *Angew. Chem.*, **101** (1989), 187, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28** (1989), 185.

P. Zanello, A. Cinquantini, C. A. Ghilardi, S. Midollini, S. Moneti, A. Orlandini und A. Bencini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1990), 3761.

C. A. Ghilardi, S. Midollini, S. Moneti und A. Orlandini, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1988), 1241.

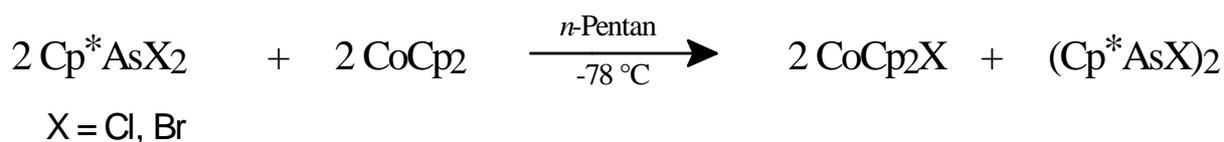
und luftempfindlich. Selbst unter Kühlung und Lichtausschluß tritt ein schneller Zerfall ein. Die reduktive Eliminierung der organischen Liganden ist hierbei der dominierende Prozeß¹⁰⁷.

Die Reduktionsversuche von Cp^*AsCl_2 , Cp^*AsI_2 , TipCpAsI_2 , mit P(OMe)_3 liefern auch keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Als Hauptprodukt kann in allen Fällen nicht umgesetztes Cyclopentadienylarsendihalogenid nachgewiesen werden. Aus der Produktmischung einer solchen Umsetzung wurde eine zweite Modifikation von Cp^*AsI_2 erhalten, von der eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden konnte¹⁰⁸.

Erfolgreich verlaufen die Synthesen bei Verwendung des "milden" Reduktionsmittels Cobaltocen in *n*-Pentan. Die durchgeführten Versuche und ihre Ergebnisse sind in den folgenden Kapiteln beschrieben.

2.6.2 Darstellung von 1,2-Dihalogen-1,2-di(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)diarsanen (Cp^*AsX)₂ (X = Cl, Br)

Analog zur Darstellung von $(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{AsI})_2$ führt die Reduktion von Cp^*AsX_2 mit Cobaltocen in *n*-Pentan bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in sehr guten Ausbeuten zu $(\text{Cp}^*\text{AsX})_2$:



Die Verbindungen sind gelbe $(\text{Cp}^*\text{AsCl})_2$ und orangefarbene $(\text{Cp}^*\text{AsBr})_2$, kristalline Substanzen mit Schmelzpunkten von $128\text{ }^\circ\text{C}$ [Zersetzung, $(\text{Cp}^*\text{AsCl})_2$] und $135\text{ }^\circ\text{C}$ [Zersetzung, $(\text{Cp}^*\text{AsBr})_2$]. Unter Luft-, Feuchtigkeits- und Lichtausschluß sind sie bei Raumtemperatur über mehrere Wochen stabil. An der Luft erfolgt langsame Zersetzung. Diese relative Stabilität wird bei $(\text{Cp}^*\text{AsI})_2$ nicht beobachtet. Die Verbindung konnte bisher nicht aus dem

¹⁰⁷ T. F. Berlitz, *Cyclopentadienyle der Elemente Hg, In, Tl und Sb: Oxidationsreaktionen und reduktive Eliminierung*, Philipps-Universität Marburg, 1988.

¹⁰⁸ Siehe Daten zur Kristallstrukturbestimmung in Kapitel 6.5 und 6.6.

Reaktionsgemisch isoliert werden. Bei dem Versuch der Kristallisation zersetzte sie sich schon nach kurzer Zeit zu einem nicht mehr trennbaren Produktgemisch.

Die Massenspektren des Dichlorids und des Dibromids deuten auf einen primären Zerfall der Ausgangsverbindungen unter Bildung monomerer Pentamethylcyclopentadienylhalogenarsenfragmente hin. Deshalb sind die Signale der Molekülkationen bei $m/e = 490$ und 580 mit nur geringer Intensität (0.2 %, 0.14 %¹⁰⁹) vorhanden. Dagegen treten intensive Signale für die monomeren Fragmente bei 245 (100 %) und 289 (59 %) auf. Ein weiterer Peak bei $m/e = 220$ ist dem $\text{Cp}^* \text{As}^+$ -Fragment (14 %, 8 %) zuzuordnen. Alle weiteren wichtigen Signale entstehen aus den Molekülkationen durch sukzessive Abspaltung von Halogenfragmenten und den Pentamethylcyclopentadienylliganden sowie dessen Zerfallsprodukten.

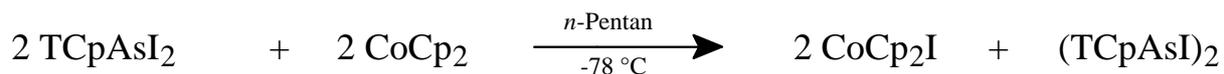
Die NMR-Spektren zeigen wie die der monomeren Pentamethylcyclopentadienylarsendihalogenide ein ausgeprägtes dynamisches Verhalten. In den ^1H -NMR-Spektren tritt für die Methylgruppen jeweils nur ein Singulett bei 1.72 ppm bzw. 1.71 ppm auf. Ein Singulett mit geringer Intensität bei 1.93 ppm im Spektrum von $(\text{Cp}^* \text{AsBr})_2$ deutet auf die Bildung eines weiteren Isomeren hin. Wie bei $(t\text{-BuAsI})_2$ ist die Bildung der *meso*- und der *rac*-Form möglich. Es wird aber eine der beiden Formen bevorzugt gebildet. Die Zuordnung der Signale bei 1.72 ppm [$(\text{Cp}^* \text{AsCl})_2$] und 1.71 ppm [$(\text{Cp}^* \text{AsBr})_2$] zu der *rac*-Form beruht auf der später durchgeführten Röntgenstrukturanalyse von $(\text{Cp}^* \text{AsBr})_2$ ¹¹⁰. In beiden ^{13}C -NMR-Spektren ist ein Signal bei 11.9 ppm für die Methylkohlenstoffatome zu sehen. Im Spektrum von $(\text{Cp}^* \text{AsBr})_2$ tritt zudem ein schwaches Signal bei 11.1 ppm für die Methylkohlenstoffatome des *meso*-Isomeren auf. Die Resonanzen der Ringkohlenstoffatome werden bei 126.8 ppm und 126.3 ppm beobachtet. Bei diesen ist kein weiteres Signal für das andere Diastereomere zu erkennen. Die einfachen NMR-Spektren der Verbindungen weisen darauf hin, daß auch in den dimeren Verbindungen die Umlagerung am Cyclopentadienylring so schnell stattfindet, daß bei Raumtemperatur keine unterschiedlichen Signale für die verschiedenen Ringkohlenstoffatome und Methylgruppen beobachtet werden können.

¹⁰⁹ Erster Wert für $(\text{Cp}^* \text{AsCl})_2$ und zweiter Wert für $(\text{Cp}^* \text{AsBr})_2$.

¹¹⁰ Siehe Kapitel 6.10.

2.6.3 Darstellung von 1,2-Diiodo-1,2-di(2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)diarsan (TCpAsI)₂

Durch Reduktion von TCpAsI₂ mit Cobaltocen in *n*-Pentan bei -78 °C wird (TCpAsI)₂ in guten Ausbeuten erhalten:



Die Verbindung kristallisiert aus *n*-Pentan in Form tiefroter, prismatischer Kristalle, die sehr empfindlich gegenüber Luft-, Licht- und Feuchtigkeitseinwirkung sind. Sie schmelzen bei 79 °C unter Zersetzung. Auch Lagerung bei 0 °C führt zu einem langsamen Zerfall der Verbindung.

Das Massenspektrum von TCpAsI₂ deutet entsprechend den schon bei den Pentamethylcyclopentadienylverbindungen gemachten Beobachtungen auf einen primären Zerfall der Ausgangsverbindung unter Bildung des monomeren Tetramethylcyclopentadienylarseniodidfragments hin. Das Signal des Molekülkations wird nicht beobachtet. Statt dessen tritt der Peak des monomeren Fragments bei $m/e = 323$ mit 100 % relativer Intensität auf. Ein weiterer Peak bei $m/e = 196$ ist dem TCpAs⁺-Fragment (22 %) zuzuordnen. Die weiteren starken Signale entsprechen dem Liganden ($m/e = 121$, 62 %) und seinen Zerfallsprodukten.

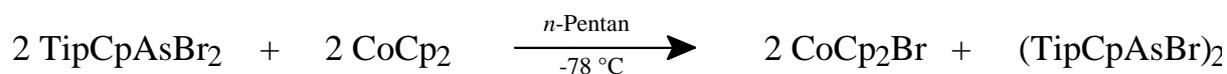
Die bei Raumtemperatur aufgezeichneten NMR-Spektren weisen auf das Vorliegen mehrerer verschiedener isomerer Verbindungen hin. Bei Raumtemperatur sind im ¹H-NMR-Spektrum neben einem Signal für ein vinylisches Ringproton (5.77 ppm) drei stark verbreiterte Signale für allylische Ringprotonen (3.03 ppm, 3.61 ppm, 4.31 ppm) zu sehen. Die relativen Integralverhältnisse dieser Signale betragen 1 : 6 : 3 : 3. Ergänzt wird das Bild durch eine große Zahl verschiedener Signale im Bereich von 1.80 ppm bis 2.10 ppm, die den Protonen an den Methylgruppen zuzuordnen sind. Im ¹³C-NMR-Spektrum sind eine ganze Reihe verschiedener Resonanzen im Bereich zwischen 10.8 ppm und 15.0 ppm für Methylkohlenstoffatome, ein Signal bei 55.9 ppm für sp³-hybridisierte Ringkohlenstoffatome sowie neben einem Signal bei

119.3 ppm mehrere Peaks im Bereich von 134.4 ppm bis 138.4 ppm zu beobachten. Alle Signale sind bei Raumtemperatur stark verbreitert.

Aus den Spektren läßt sich schließen, daß bei Raumtemperatur mehrere verschiedene Isomere der Verbindung vorliegen. Neben der Unterscheidung in eine racemische und eine *meso*-Form sind durch unterschiedliche Stellung der Arsenhalogenfragmente am Cyclopentadienylring eine große Anzahl weiterer isomerer Formen möglich, die bei Raumtemperatur im Gleichgewicht miteinander vorliegen. Im Vergleich zu den monomeren Cyclopentadienylarsendihalogeniden ist die Umlagerung am Cyclopentadienylring so stark verlangsamt, daß die verschiedenen Signale beobachtet werden können. Sie überlagern sich jedoch so stark, daß eine genaue Zuordnung nicht getroffen werden kann. Aufschluß werden zukünftige temperaturabhängige Messungen bringen, die bisher am schnellen Zerfall der Verbindung in Lösung scheiterten.

2.6.4 Darstellung von 1,2-Dibromo-1,2-di(1,2,3,4-tetraisoproylcyclopentadienyl)diarsan (TipCpAsBr)₂

Die Reduktion von TipCpAsBr₂ mit Cobaltocen in *n*-Pentan bei -78 °C führt zur Bildung von (TipCpAsBr)₂ in fast quantitativer Ausbeute:



Die Verbindung kristallisiert aus Petrolether in Form orangeroter, hydrolyseempfindlicher Nadeln. Sie sind gegenüber Luft und Licht im Unterschied zu den anderen dargestellten dimeren Cyclopentadienylarsendihalogeniden nur sehr mäßig empfindlich. Beim Trocknen im Hochvakuum zerfallen die Kristalle zu einem orangebraunen Pulver, das bei 91 °C schmilzt. Bei 0 °C ist die Verbindung über einen längeren Zeitraum unzersetzt lagerfähig.

Das Signal des Molekülkations wird im Massenspektrum bei $m/e = 543$ mit 0.4 % Intensität beobachtet. Wie in den anderen Verbindungen ist der Peak des monomeren Fragments mit hoher relativer Intensität vorhanden ($m/e = 389$, 88 %). Ein weiterer Peak bei $m/e = 308$ ist dem TipCpAs^+ -Fragment (16 %) zuzuordnen. Zusätzliche wichtige Signale treten bei $m/e = 468$ (1 %, TipCpAsBr_2^+), 466 (3 %, TipCpAsBr_2^+ und L_2^+) und 299 (7 %, $i\text{-Pr}_2\text{CpAs}_2^+$) auf. Die restlichen intensiven Signale sind dem Liganden und seinen durch sukzessive Abspaltung von Methyl- und Isopropylgruppen gebildeten Folgeprodukten zuzuordnen, von denen der Peak bei $m/e = 107$ ($\text{C}_8\text{H}_{11}^+$) das Signal größter Intensität darstellt.

Die NMR-Spektren ähneln denen des monomeren Tetraisopropylcyclopentadienylarsendihalogenids. Im ^1H -NMR-Spektrum sind neben vier Dubletts bei 1.05 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 1.17 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 1.23 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz) und 1.35 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz) für die Protonen an den Methylgruppen zwei Septetts bei 3.02 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz) und 3.10 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz) für die Methinprotonen der Isopropylgruppen zu beobachten. Ein Singulett bei 6.31 ppm entspricht einem vinyllischen Ringproton. Die Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum sind stark verbreitert. Es sind zwei Signale der Methylkohlenstoffatome bei 21.6 ppm und 23.6 ppm zu sehen. Zwei weitere bei 26.6 ppm und 28.7 ppm sind den Methinkohlenstoffatomen der Isopropylgruppen zuzuordnen. Die Resonanzen der Ringkohlenstoffatome werden bei 116.6 ppm (cyCH) und 150.5 ppm (cyC(*i*-Pr)) beobachtet.

Aus den Spektren ist zu ersehen, daß im Gegensatz zu dem dimeren Dipentamethylcyclopentadienyldiarsendibromid nur ein Isomeres gebildet wird. Analog zu den Beobachtungen am monomeren Tetraisopropylcyclopentadienylarsendihalogenid scheint die Verbindung in einer Form vorzuliegen, in der eine Symmetrieebene senkrecht durch den Cyclopentadienylring und das Arsenfragment verläuft. Dies würde zu einer magnetischen Äquivalenz der zwei Hälften des Cyclopentadienylrings führen, wodurch die Anzahl der Resonanzen auf das beobachtete Maß reduziert wird. In Abbildung 25 ist dies skizziert:

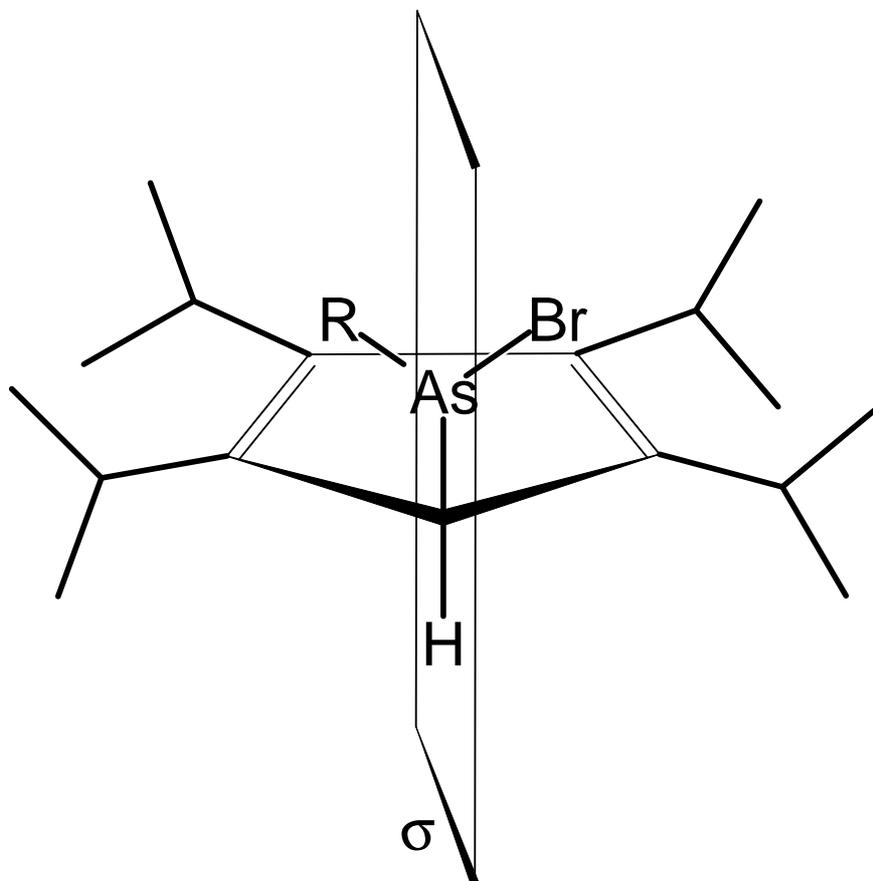


Abbildung 25: Spiegelsymmetrie in $(\text{TipCpAsBr})_2$.

Dem widersprechen die Unterschiedlichkeit der Reste R und Br und die Beobachtung eines Signals für das Ringproton, das einem vinyllischen Proton entspricht. Eine schnelle Umlagerung des Arsenfragments um den Cyclopentadienylring sowie eine schnelle Rotation der Isopropylgruppen scheint die einzige schlüssige Begründung für die geringe Anzahl verschiedener Signale zu sein. Im Spektrum wären nur noch gemittelte Signale zu beobachten. Auch die deutliche Verbreiterung der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum läßt sich hiermit erklären. Aufschluß werden zukünftige temperaturabhängige NMR-Messungen geben können.

2.6.5 Kristallstrukturen von 1,2-Dibromo-1,2-di(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)diarsan ($\text{Cp}^* \text{AsBr}_2$)₂, 1,2-Dibromo-1,2-di(1,2,3,4-tetraisopropylcyclopentadienyl)diarsan (TipCpAsBr_2)₂ und 1,2-Diiodo-1,2-di(2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)diarsan (TCpAsI_2)₂

Von allen drei Verbindungen wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. Hierbei konnte die Struktur von $(\text{TCpAsI}_2)_2$ nur mit geringer Zuverlässigkeit ermittelt werden. Die Qualität der Strukturdaten ist aber ausreichend, um Aussagen über den geometrischen Aufbau des Moleküls treffen zu können. Die genauen Daten zu den Kristallstrukturbestimmungen sind dem Anhang zu entnehmen. In Abbildung 26 sind die jeweiligen Moleküle dargestellt:

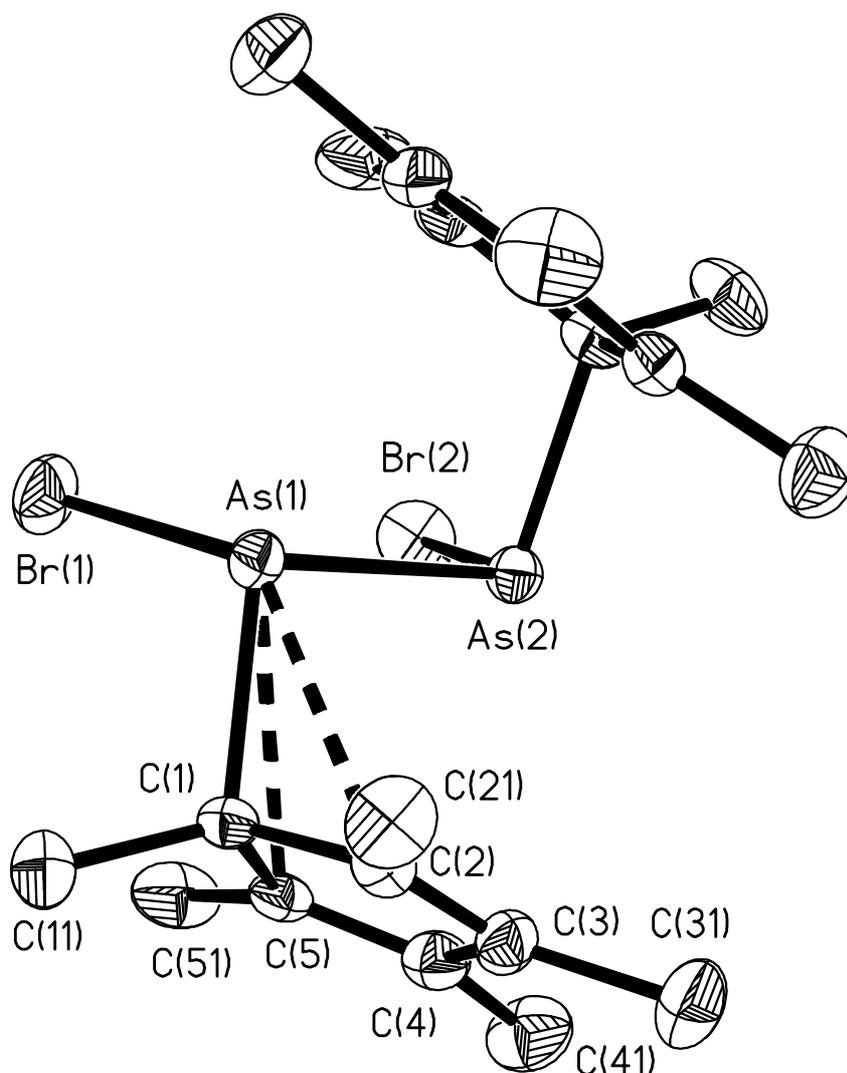


Abbildung 26.A: Abbildung eines Moleküls $(\text{Cp}^* \text{AsBr}_2)_2$.

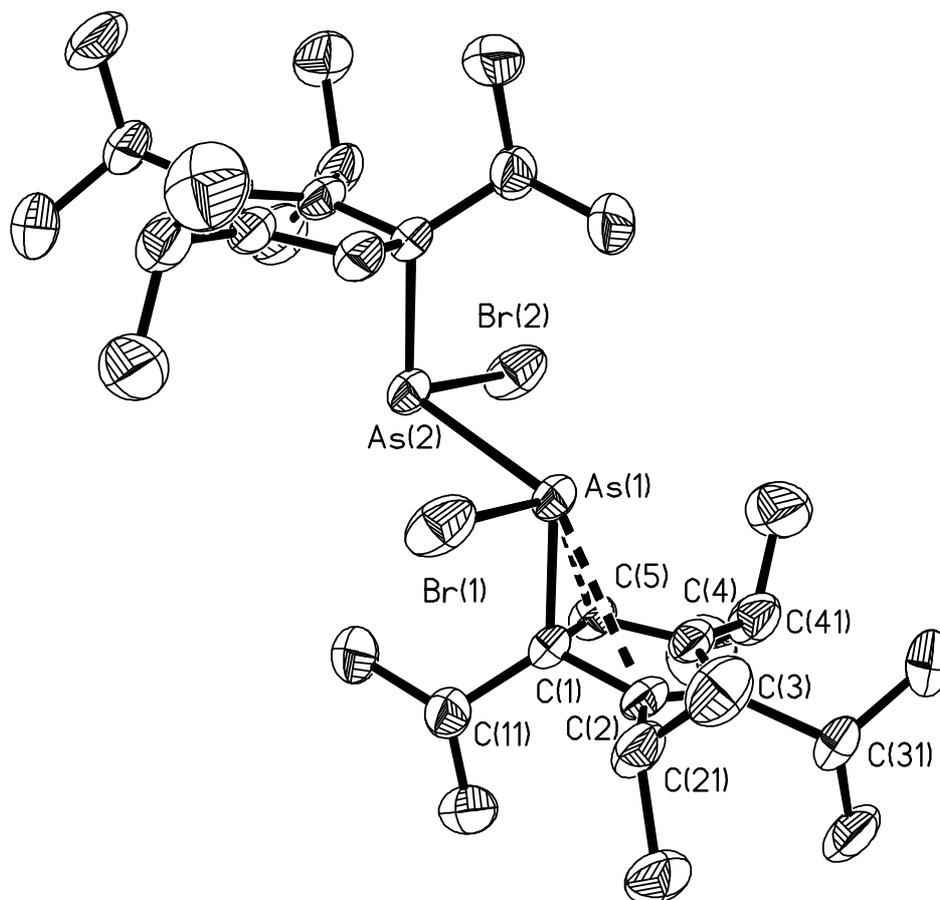


Abbildung 26.B: Abbildung eines Moleküls $(\text{TipCpAsBr})_2$.

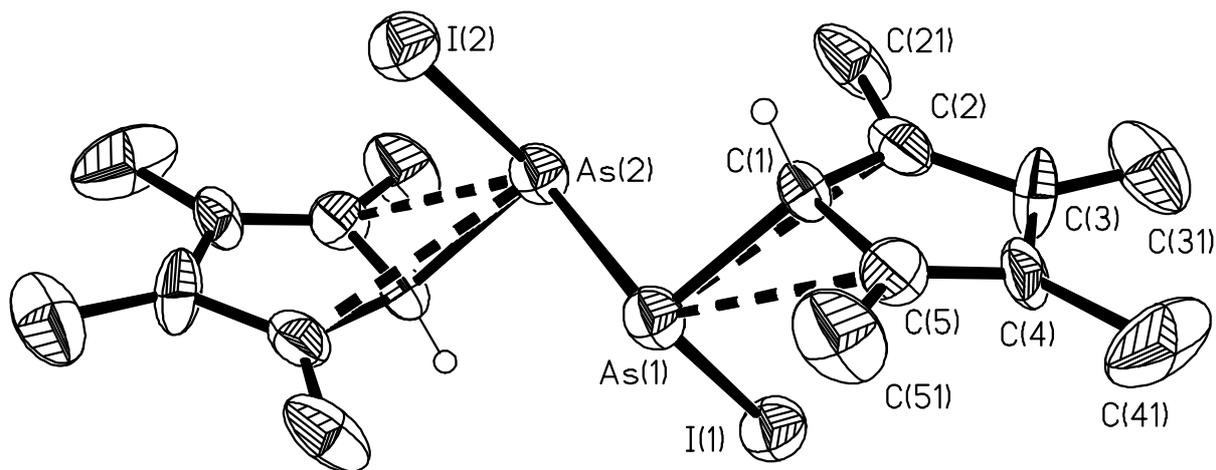


Abbildung 26.C: Abbildung eines Moleküls $(\text{TCpAsI})_2$.

Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 11 zusammengefasst:

Tabelle 11: Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in $(Cp^*AsBr)_2$, $(TipCpAsBr)_2$ und $(TCpAsI)_2$:

	$(Cp^*AsBr)_2$	$(TipCpAsBr)_2$	$(TCpAsI)_2$
As(1)-C(1)	204.7(3)	205.1(4)	197.6(13)
As(1)-X(1)	237.8(1)	239.33(7)	256.5(1)
As(1)-As(2)	247.3(1)	255.21(7)	244.6(2)
C(1)-C(5)	149.1(5)	147.5(6)	153(2)
C(1)-C(2)	150.8(4)	152.4(5)	154(2)
C(1)-C(11)	151.4(5)	153.9(5)	
C(2)-C(3)	135.1(5)	135.9(5)	134(3)
C(3)-C(4)	145.9(5)	147.3(5)	150(1)
C(4)-C(5)	134.5(5)	133.8(5)	134(2)
C(1)-As(1)-X(1)	101.18(9)	99.6(1)	101.9(4)
C(1)-As(1)-As(2)	94.50(10)	108.1(1)	99.0(3)
X(1)-As(1)-As(2)	105.260(19)	91.09(2)	92.81(5)
C(5)-C(1)-C(2)	103.7(3)	103.0(3)	100.6(13)
C(5)-C(1)-C(11)	117.0(3)	116.7(3)	
C(2)-C(1)-C(11)	116.4(3)	115.3(3)	
C(5)-C(1)-As(1)	111.6(2)	97.3(2)	118.0(7)
C(2)-C(1)-As(1)	97.3(2)	99.1(2)	105.6(7)
C(11)-C(1)-As(1)	109.1(3)	122.0(3)	

Die Arsenatome sind, wie bei den monomeren Cyclopentadienylarsendihalogeniden, in einem Pseudo- η^3 -Modus an den Cyclopentadienylring gebunden. Die σ -Bindung des Arsenatoms zu C1 wird durch π -Wechselwirkungen mit C2 und C5 ergänzt. Die Bindungslängen der σ -Bindungen von 2.05 Å (Cp^*AsBr)₂, 2.05 Å ($TipCpAsBr$)₂, und 1.98 Å ($TCpAsI$)₂ stimmen gut mit den in der Literatur¹¹¹ beschriebenen Werten für Cyclopentadienylarsenverbindungen

¹¹¹ X.-W. Li, J. Lorberth und K. Harms, *J. Organomet. Chem.*, **483** (1994), 229.

überein. Sie sind gleichlang oder nur wenig länger als die Bindungslängen, die in Trialkyl¹¹²- (z. B. in Me₃As 1.98 Å) und Triarylar senverbindungen¹¹³ (z. B. in Tol₃As 1.96 Å) gefunden werden.

Wie aus den Abbildungen (Abbildung 26) ersichtlich wird, befindet sich das Arsenatom fast senkrecht über der Ebene des Cyclopentadienylrings. Hierdurch ergibt sich eine deutliche Verzerrung der Winkel am sp³-Kohlenstoffatom C1. Die Winkel, die von dem Arsenatom und C1 mit den benachbarten Kohlenstoffatomen gebildet werden, weichen deutlich vom Tetraederwinkel ab.

Aus den Bindungslängen der Ringkohlenstoffatome lassen sich Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfach- und Doppelbindungen klar lokalisieren. Das Arsenatom befindet sich dabei immer in allylischer Stellung. Auffallend ist, daß im (TCpAsI)₂ das einzige Ringwasserstoffatom ebenfalls die allylische Position besetzt, wie es bisher nur aus einer von R. Becker beschriebenen Struktur bekannt ist¹¹⁴. Im (TipCpAsBr)₂ sowie in den monomeren Tetramethyl- und Tetraisopropylcyclopentadienylarsendihalogeniden wird diese Position von einem Alkylrest besetzt, während das Wasserstoffatom eine vinyliche Stellung benachbart zum Arsenfragment einnimmt¹¹⁵.

Die Längen der Arsen-Arsen-Bindungen in (Cp*AsBr)₂ und (TCpAsI)₂ stimmen gut mit anderen in der Literatur veröffentlichten Werten überein, während sich der analoge Abstand im TipCpAsBr₂ von diesen deutlich unterscheidet. Eine Gegenüberstellung von einigen Literaturwerten und den gemessenen Werten bietet Tabelle 12:

R. Becker, *Synthese von substituierten Cyclopentadienylarsinchloriden und Versuche zur Darstellung von Cyclopentadienylarsinen*, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, 1992.

A. Greiling, *Organoarsane: alternative Arsenquellen für Dünnschichttechnologien*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 1991.

Y. Ehleiter, G. Wolmershäuser und H. Sitzmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622** (1996), 923.

siehe Kapitel 2.4 und 2.5.

¹¹² H. D. Spingal und L. O. Brockway, *J. Am. Chem. Soc.*, **60** (1938), 996.

¹¹³ J. Trotter, *Acta Crystallogr.*, **16** (1963), 1187.

¹¹⁴ R. Becker, *Fluorierte Alkylarsane für die MOVPE und isopropylsubstituierte Cyclopentadienylarsane*, Tectum Verlag, Marburg, 1995.

¹¹⁵ siehe Kapitel 2.4.3 und 2.5.2.

Tabelle 12: Vergleich von Arsen-Arsen-Bindungslängen:

Verbindung	As-As [Å]	Verbindung	As-As [Å]
As ₂ (SiMe ₃) ₂	2.46 ¹¹⁶	(Cp [*] AsBr) ₂	2.47
As ₂ (CMe ₃) ₄	2.45 ¹¹⁷	(TipCpAsBr) ₂	2.55
As ₂ (CH ₃) ₄	2.43 ¹¹⁸	(TCpAsI) ₂	2.45
(Cp [*] AsMe) ₂	2.44 ¹¹⁹		

Eine Begründung für den größeren Abstand bietet der Raumanpruch des sehr großen Tetra-isopropylcyclopentadienylliganden, der eine weitere Annäherung der Arsenatome aneinander nicht zuläßt.

Durch die großen Liganden ergibt sich am Arsenatom eine stark verzerrte pseudo-tetraedrische Koordination. Die Arsen-Halogen-Bindungen sind dabei etwas länger als in den jeweiligen Trihalogeniden¹²⁰ und kürzer, als es in den entsprechenden Cyclopentadienylarsendi-halogeniden beobachtet wird. Dies bestätigt die in Kapitel 2.4.3 gemachte Annahme, daß durch Wechselwirkung des σ^* -Orbitals der Arsen-Halogen-Bindung mit dem π -HOMO des Cyclopentadienylrings die Arsen-Halogen-Bindung geschwächt wird. Diese Wechselwirkung ist in den Diarsanen nicht mehr so intensiv. Sie wird sterisch durch den Raumanpruch des zweiten Arsenatoms gestört. Außerdem kann durch das Fehlen des zweiten Halogenliganden nur noch ein Orbital diese Wechselwirkung eingehen. Ausdruck findet diese verringerte π -Wechselwirkung in den im Vergleich zu den monomeren Verbindungen deutlich vergrößerten Abständen As-C2 und As-C5.

In Tabelle 13 sind sie den Abständen in den entsprechenden Cyclopentadienylarsendi-halogeniden gegenübergestellt.

¹¹⁶ G. Becker, G. Gutekunst und C. Witthauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **486** (1982), 90.

¹¹⁷ O. Mundt, G. Becker, H.-J. Wesseley, H. J. Breunig und H. Kischkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **486** (1982), 70.

¹¹⁸ O. Mundt, H. Riffel, G. Becker und A. Simon, *Z. Naturforsch.*, **43 b** (1988), 952.

¹¹⁹ X.-W. Li, J. Lorberth und K. Harms, *J. Organomet. Chem.*, **483** (1994), 229.

¹²⁰ J. Trotter, *Z. Kristallographie*, **122** (1965), 230.

Y. Morino, T. Ukaji und T. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **39** (1966), 71.

Tabelle 13: As-C-Abstände in Cyclopentadienylarsendihalogeniden:

	As-C2 [Å]	As-C5 [Å]
(Cp*AsBr)₂	2.69	2.94
Cp*AsBr₂	2.50	2.50
(TipCpAsBr)₂	2.74	2.67
TipCpAsBr₂	2.55	2.47
(TCpAsI)₂	2.81	3.01
TCpAsI₂	2.62	2.55

Neben der Wechselwirkung mit dem an das jeweilige Arsenatom gebundenen Cyclopentadienylring beobachtet man im Fall von (Cp*AsBr)₂ eine intensive intramolekulare π -Wechselwirkung zwischen dem Arsenatom und dem an das Nachbararsenatom gebundenen Cyclopentadienylring. Der Abstand zwischen dem Arsenatom und dem Schwerpunkt dieses Cyclopentadienylrings beträgt nur 3.06 Å und ist damit um 0.54 Å kürzer als die Summe der *van-der-Waals*-Radien (3.60 Å; 1.85 Å für das Arsenatom¹²¹ und 1.75 Å für die "Dicke" des Pentamethylcyclopentadienylrestes¹²²). Daraus ergibt sich eine η^5 -ähnliche Koordination, die bei nichtionischen Arsencyclopentadienylverbindungen bisher nicht beobachtet wurde. Die Abstände zu den Kohlenstoffatomen des Nachbarringes betragen dabei zwischen 3.205 Å (zu C23) und 3.411 Å (zu C25). Damit sind sie deutlich größer, als die vergleichbaren Abstände im Bis(pentamethylcyclopentadienyl)arsenocenium-Kation (2.19 Å bis 2.66 Å)¹²³, aber noch immer deutlich kleiner als die Summe der *van-der-Waals*-Radien (3.55 Å)¹²⁴.

In der kationischen Verbindung sind ionische Bindungsanteile zu berücksichtigen, die bindungsverkürzend wirken. In der untersuchten dimeren Verbindung kann deshalb aufgrund der größeren Abstände zwar eine "echte" Bindung des Arsenatoms an die Kohlenstoffatome des Nachbarcyclopentadienylrings ausgeschlossen werden, doch ist eine deutliche Wechsel-

¹²¹ A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68** (1964), 441.

¹²² L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, **3rd. Ed.**, Cornell University, Ithaca, New York, 1960.

¹²³ P. Jutzi, Th. Wippermann, C. Krüger und H.-J. Kraus, *Angew. Chem.*, **95** (1983), 244, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **22** (1983), 250.

¹²⁴ A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68** (1964), 441.

wirkung mit dem π -System des Rings nicht zu übersehen. In Abbildung 27 wird die beschriebene Koordination graphisch verdeutlicht:

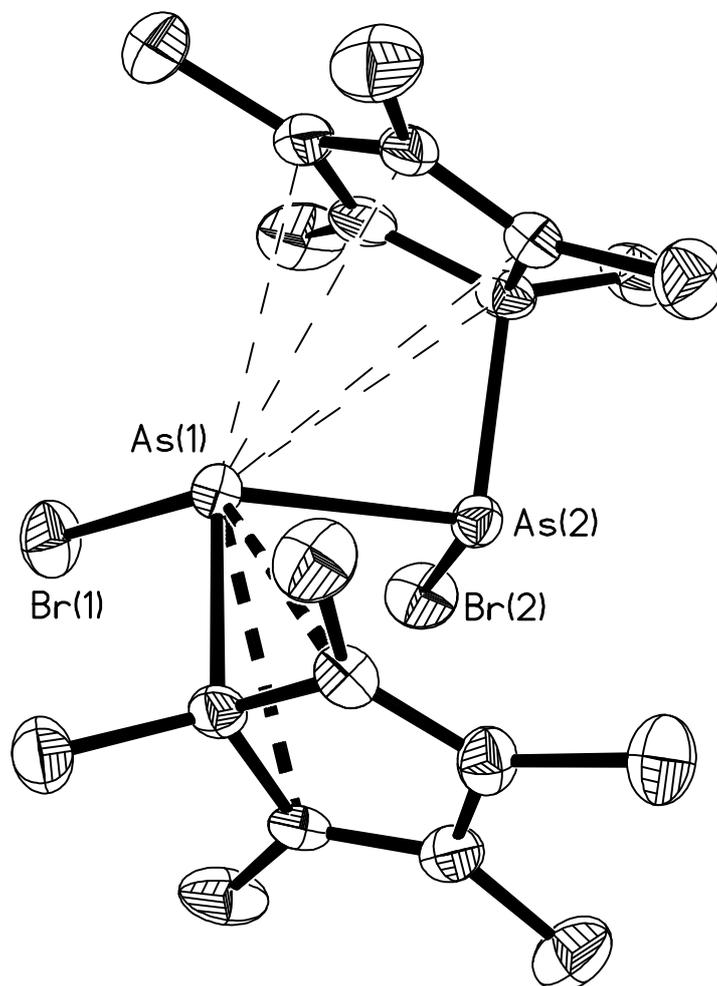


Abbildung 27: Intramolekulare Koordination in $(\text{Cp}^* \text{AsBr})_2$; die Koordination von As(2) ist aus Übersichtlichkeitsgründen nicht dargestellt.

Die beiden anderen strukturell untersuchten Verbindungen zeigen diese Kontakte nicht. Im Unterschied zu $(\text{Cp}^* \text{AsBr})_2$, das in racemischer Form vorliegt (gemessen wurde das S/S-Isomer), liegen sie in der achiralen *meso*-Form vor. Als Gründe hierfür können sterische Effekte in Betracht gezogen werden. In Abbildung 28 wird dies verdeutlicht. Der Blick entlang der As-As-Bindung zeigt, daß sich die beiden Bromatome im $(\text{Cp}^* \text{AsBr})_2$ in der sterisch ungünstigeren ekliptischen Stellung zueinander befinden. Im $(\text{TipCpAsBr})_2$ und $(\text{TCpAsI})_2$ ist das nicht der Fall. Es wird die günstigere *trans*-Anordnung eingenommen. Die sterische Abstoßung ist dadurch minimiert. Besonders im $(\text{TCpAsI})_2$ wirkt sich das entscheidend aus, da der Raumanpruch der beiden Iodatome noch deutlich größer als der der Bromatome ist.

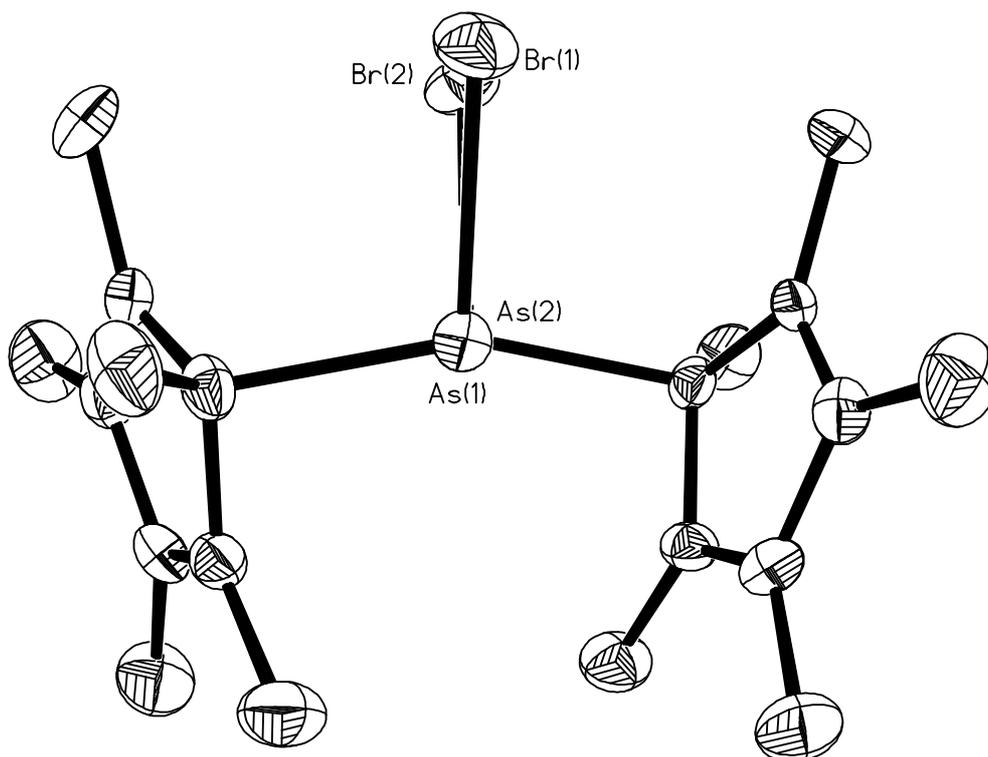


Abbildung 28.A: Abbildung von $(\text{Cp}^*\text{AsBr})_2$ mit Blickrichtung entlang der $\text{As}-\text{As}$ -Bindung.

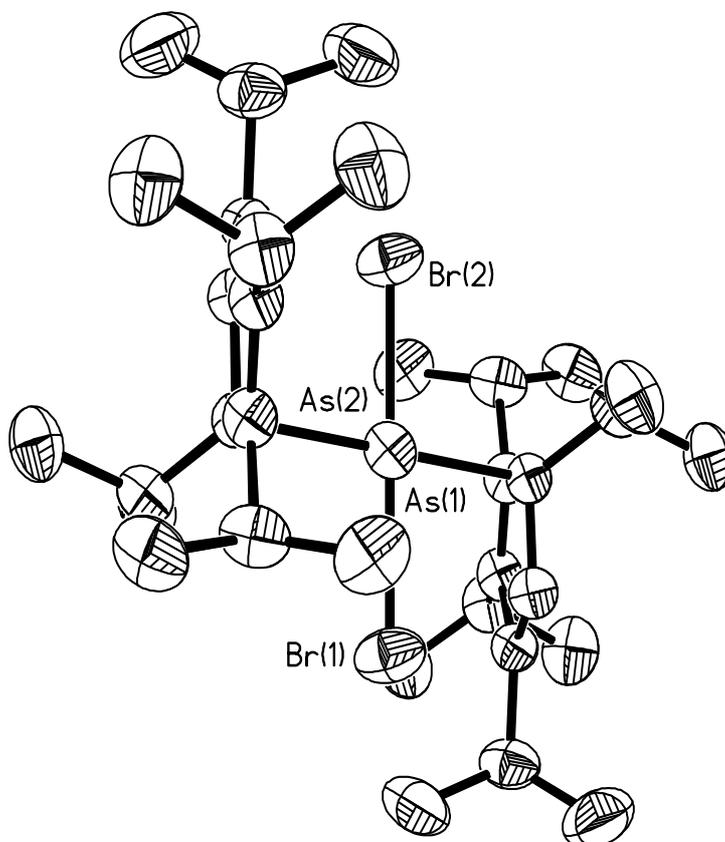


Abbildung 28.B: Abbildung von $(\text{TipCpAsBr})_2$ mit Blickrichtung entlang der $\text{As}-\text{As}$ -Bindung.

Bei der Tetraisopropylcyclopentadienylarsenverbindung wirkt sich die *trans*-Anordnung der organischen Liganden vor allem in Bezug auf die Packung der Cyclopentadienylliganden günstig aus. Eine Anordnung wie im $(\text{Cp}^* \text{AsBr})_2$ würde zu einer zu starken Annäherung der Isopropylgruppen zweier Cyclopentadienylliganden führen.

Die Packung der Moleküle im Kristall unterscheidet sich bei den drei Verbindungen erheblich. $(\text{Cp}^* \text{AsBr})_2$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die Packung ist in Abbildung 29 dargestellt:

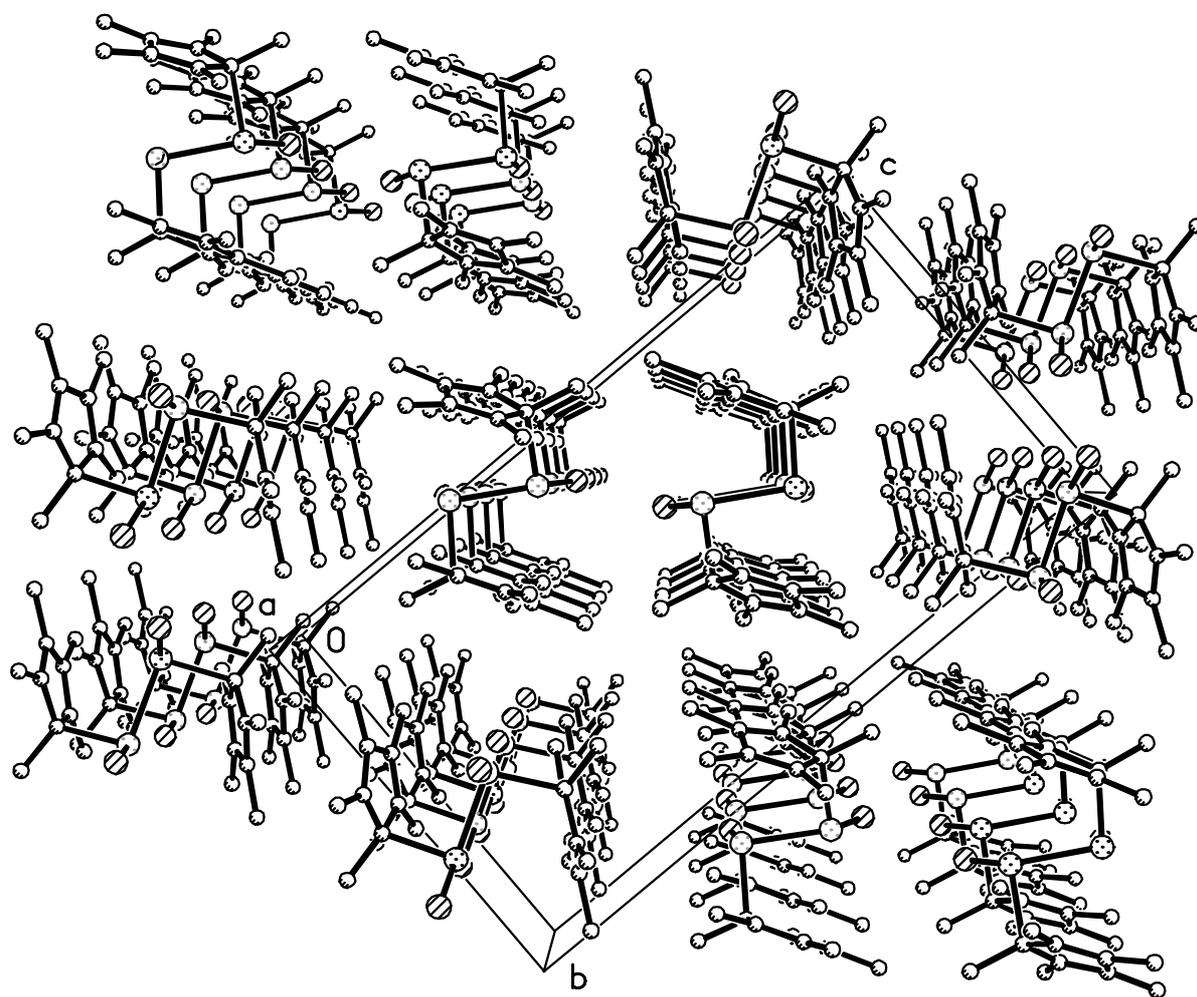


Abbildung 29: Molekülpackung in $(\text{Cp}^* \text{AsBr})_2$.

Die Moleküle sind in gegeneinander gedrehten Strängen angeordnet. Die Stränge werden voneinander durch sterische Abstoßung der Alkylreste bzw. der Bromatome getrennt, so daß

keine bindenden intermolekularen Wechselwirkungen zu beobachten sind. Die Anordnung ist insgesamt sehr dicht. Für Lösungsmittelmoleküle (z. B. *n*-Pentan) bleiben keine Räume frei.

(TipCpAsBr)₂ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$. In Abbildung 30 ist die Packung mit Blickrichtung entlang der a-Achse dargestellt:

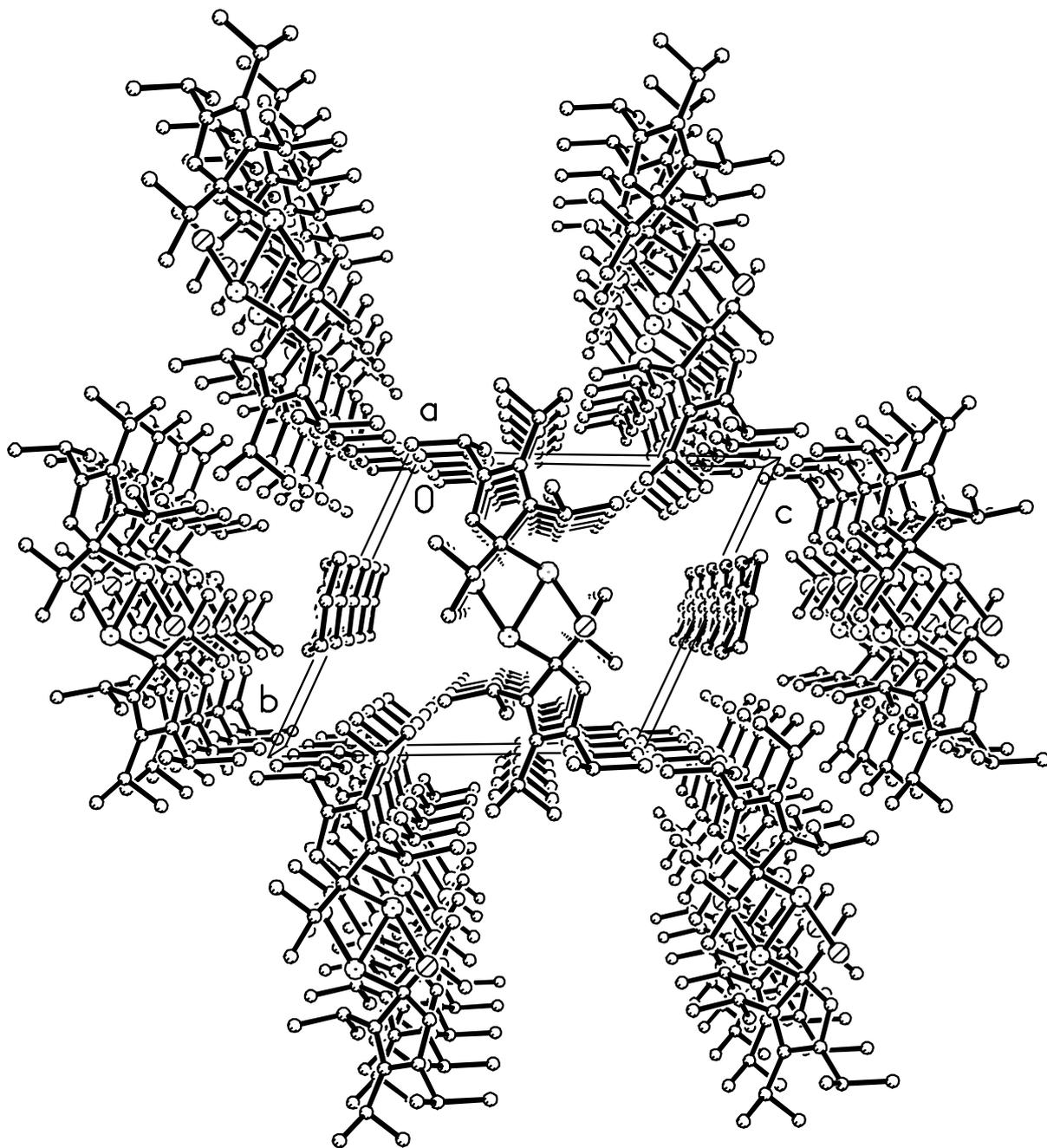


Abbildung 30: Packung in (TipCpAsBr)₂ mit Blickrichtung entlang der a-Achse.

Durch die sperrigen Tetraisopropylcyclopentadienylreste wird nur eine sehr lockere Packung erreicht. Es entstehen Kanäle zwischen den Molekülen, in denen Lösungsmittel eingebaut wird. Diese Lösungsmittelmoleküle sind stark fehlgeordnet. Die Kristallisation erfolgte aus Petrolether. In Anbetracht der starken Fehlordnung der Lösungsmittelmoleküle ist die exakte Bestimmung der Lösungsmittelmoleküllagen im Kristall nicht möglich. Deshalb wurde der Beitrag des fehlgeordneten Lösungsmittelbereichs zu den Strukturfaktoren im Wege einer "Back-Fourier-Transformation" berechnet und vom Datensatz abgezogen. Diese Berechnungen wurden mit Hilfe des Programmpakets PLATON-94¹²⁵ durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Berechnung in Bezug auf die Kristallstruktur und Molekülgeometrie des Diiododi(tetraisopropylcyclopentadienyl)arsan-Moleküls stimmen mit denen einer Berechnung unter Berücksichtigung idealisierter Lösungsmittelmoleküle [Annahme: Einlagerung eines stark fehlgeordneten *n*-Pentanmoleküls pro Formeleinheit (TipCpAsBr)₂] überein.

(TCpAsI)₂ kristallisiert ebenfalls triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Eine Darstellung findet sich in Abbildung 31:

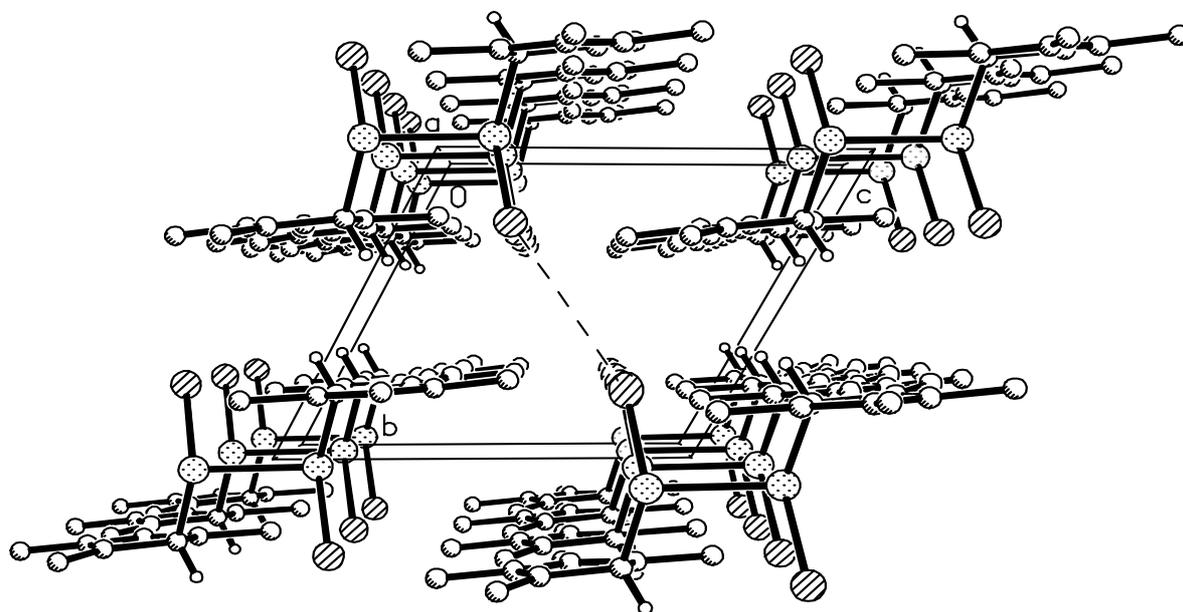


Abbildung 31: Packung von (TCpAsI)₂ im Kristall.

¹²⁵ A. L. Spek, *Acta Cryst.*, **A46** (1990), C34.

Die Moleküle sind in parallelen Schichten angeordnet. Durch den großen Raumbedarf der Cyclopentadienylreste sind die Schichten voneinander getrennt.

Zwischen den Molekülsträngen benachbarter Schichten treten schwache Iod-Iod-Kontakte auf. Die Iod-Iod-Abstände zwischen den Molekülsträngen betragen 4.07 Å. Damit sind sie nur etwas größer als die Summe der *van-der-Waals*-Radien (3.96 Å¹²⁶).

Die Anordnung der Moleküle ähnelt derjenigen, die im monomeren Tetramethylcyclopentadienylarsendiiodid gefunden wird. In diesem waren die Moleküle so zueinander angeordnet, daß schwache Arsen-Arsen-Wechselwirkungen beobachtet werden konnten. Auch die schwachen Iod-Iod-Kontakte zwischen den Molekülsträngen benachbarter Schichten traten bei dieser Verbindung auf.

Bei allen diesen Beobachtungen ist zu berücksichtigen, daß die Verfeinerung dieser Struktur von (TCpAsI)₂ bisher nicht mit ausreichender Qualität gelungen ist. Deshalb müssen die erzielten Ergebnisse sowohl in Bezug auf die beobachteten Bindungslängen und Bindungswinkel als auch auf die Molekülpackung mit großer Zurückhaltung bewertet werden.

Ein Versuch, das erzielte Ergebnis durch Anwendung eines Zwillingsmodells zu verbessern, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden. Dies wird erst durch zukünftige Berechnungen geschehen.

¹²⁶ A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68** (1964), 441.

2.7 Diazadiarsetane

2.7.1 Bildung von Arsen-Stickstoff-Heterozyklen

Die Versuche der letzten Jahre, niedervalente Arsenverbindungen darzustellen, scheiterten zumeist an der hohen Reaktivität und geringen Stabilität der dargestellten Diarsene¹²⁷, Phosphaarsene¹²⁸ und der Verbindungen mit Kohlenstoff-Arsen-Mehrfachbindungen¹²⁹. Die gebildeten Verbindungen sind meist nur bei sehr tiefen Temperaturen und nur für kurze Zeit stabil. Einem Versuch zur Isolierung und chemischen Charakterisierung entziehen sie sich durch schnelle Folgereaktionen, die oft zu schwer trennbaren Produktgemischen führen. Erst in neuester Zeit ist es durch den Einsatz von sterisch sehr anspruchsvollen Liganden am Arsenatom gelungen, die ersten Vertreter dieser Verbindungsklassen zu isolieren und strukturell zu untersuchen.

Ähnliche Beobachtungen werden in Bezug auf Verbindungen mit Arsen-Stickstoff-Doppelbindungen gemacht. Die ersten Berichte über die Isolierung und Charakterisierung von Verbindungen des dreiwertigen Arsens mit Arsen-Stickstoff-Doppelbindungen¹³⁰ mußten bald nach ihrer Veröffentlichung zurückgerufen werden. Die genaue Identifizierung der beschriebenen Produkte anhand von Röntgenstrukturanalysen zeigte, daß in diesem Fall anstelle

¹²⁷ L. Weber, *Chem. Rev.*, **92** (1992), 1839.

A. H. Cowley, J. G. Lasch, N. C. Norman und M. J. Pakulsk, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983), 5506.

¹²⁸ P. Jutzi und U. Meyer, *J. Organomet. Chem.*, **326** (1987), C6.

P. Jutzi, U. Meyer, S. Opiela, M. M. Olmstead und P. P. Power, *Organometallics*, **9** (1990), 1459.

¹²⁹ O. J. Scherer, *Angew. Chem.*, **102** (1990), 1137, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29** (1990), 1104.

O. J. Scherer, R. Winter, G. Heckmann und G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.*, **103** (1991), 860, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30** (1991), 850.

G. Märkl und H. Sejpka, *Angew. Chem.*, **98** (1986), 286, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **25** (1986), 283.

P. B. Hitchcock, J.A. Johnson und J.F. Nixon, *Angew. Chem.*, **105** (1993), 86, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32** (1993), 103.

¹³⁰ G. I. Kokorev, F. D. Yambushev und L. A. Al'metkina, *Zh. Obshch. Khim.*, **58** (1988), 836.

einer Arseniminverbindung ein Diazadiarsetan vorlag¹³¹. Auch in der Folge traten erhebliche Probleme bei dem Versuch auf, stabile Verbindungen dieser Substanzklasse zu synthetisieren, die entstandenen Produkte zu trennen und zu analysieren. Bei den meisten der dargestellten Verbindungen tritt sofortige Oligomerisierung der gebildeten Arseniminverbindung ein. Neben anderen Produkten führen diese Reaktionen dann häufig zu heterozyklischen Azaarsanverbindungen mit einer unterschiedlichen Anzahl von Arsen- und Stickstoffatomen im Ringsystem. An einigen dieser Verbindungen konnten Röntgenstrukturanalysen durchgeführt und ihre genaue Struktur ermittelt werden¹³². Insgesamt sind bis jetzt erst drei gesicherte Berichte über die Isolierung von Verbindungen mit Arsen-Stickstoff-Doppelbindungen des dreiwertigen Arsens bekannt¹³³.

Die in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Synthesen von Cyclopentadienylarsenidihalogeniden mit unterschiedlichen, teilweise sterisch sehr anspruchsvollen Substituenten am Cyclopentadienylring legen den Gedanken nahe, sie zur Synthese von Arsenamin- bzw. Iminverbindungen einzusetzen. Die hohe Reaktivität der Arsen-Halogen-Bindung in diesen Verbindungen gegenüber einer nukleophilen Substitution durch ein primäres oder sekundäres Amin ermöglicht einen guten Zugang zu aminosubstituierten Arsenverbindungen¹³⁴.

Erste Versuche von X.-W. Li¹³⁵ zur Umsetzung von Cp^*AsCl_2 mit Natrium in flüssigem Ammoniak führten zu einem Produkt, das er anhand von massenspektrometrischen und NMR-spektroskopischen Befunden sowie anhand der Elementaranalyse als "[Cp^*AsNH]" bezeichnete:

¹³¹ G. I. Kokorev, I. A. Litvinov, V. A. Naumov, Sh. Kh. Batrutdinov und F. D. Yambushev, *Zh. Obshch. Khim.*, **59** (1989), 1556.

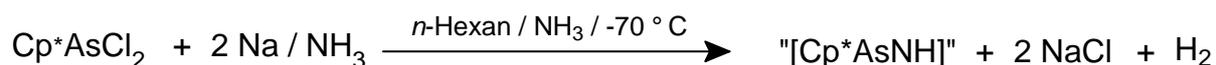
¹³² G. I. Kokorev, R. Z. Musin, Sh. Kh. Batrutdinov, F. G. Khalitov, A. B. Platonov und D. Yambushev, *Zh. Obshch. Khim.*, **59** (1989), 1548.

¹³³ J.-T. Ahlemann, A. Künzel, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, L. Markovskii und H.-G. Schmidt, *Inorg. Chem.*, **35** (1996), 6644.

P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. K. Ray und H. D. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986), 1633.
H.G. Ang und F.K. Lee, *Polyhedron*, **8** (1989), 1461.

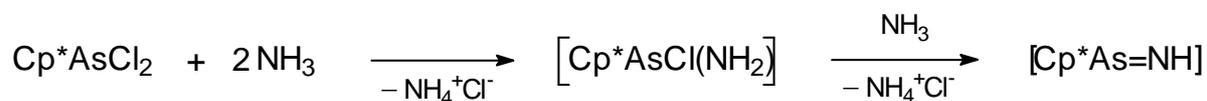
¹³⁴ P. Krommes und J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.*, **92** (1975), 181.

¹³⁵ X.-W. Li, *Neue Organoderivate von Bismut, Antimon und Arsen*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 1994.



Für das Molekül in Lösung schlug er eine monomere Struktur vor.

Neuere Versuche von E. V. Avtomonov¹³⁶ zeigten, daß dieses Produkt ebenfalls erhalten wird, wenn die Reaktion ohne die Zugabe von Natrium mit Ammoniak durchgeführt wird. Die ablaufende Reaktion stellt keine Reduktion der Arsenverbindung, sondern eine nukleophile Substitution der Halogenatome durch Ammoniak in Gegenwart von überschüssigem Amin als Hilfsbase dar. Für den Mechanismus der Reaktion formulierte er folgenden Ablauf:



Aus dem zuerst entstehenden $[\text{Cp}^*\text{AsCl}(\text{NH}_2)]$ wird in Gegenwart von überschüssigem Ammoniak Chlorwasserstoff eliminiert. Es bildet sich das Arsanimin, das allerdings nicht als monomeres Produkt abgefangen werden kann, sondern bei der Aufarbeitung sofort weiterreagiert.

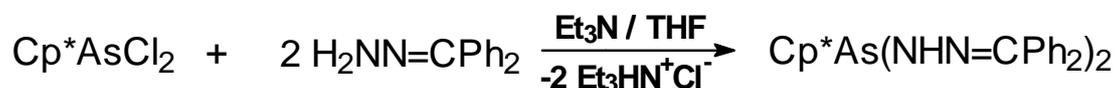
Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet zeigten, daß bei Einsatz von unterschiedlich substituierten sekundären Aminen in Abhängigkeit vom Substituenten am Stickstoffatom unterschiedliche Produkte isoliert werden können. Bei sterisch anspruchsvollen Substituenten, wie *t*-Butyl, gelingt es, die monoaminosubstituierte Verbindung abzufangen und zu isolieren. Von den Verbindungen des $\text{Cp}^*\text{AsCl}(\text{NH}t\text{-Bu})$ und $\text{Cp}^*\text{AsCl}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (zugänglich aus Cp^*AsCl_2 und $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$) konnten sogar Röntgenstrukturanalysen angefertigt werden¹³⁷.

Bei Einsatz von Aminen mit kleinen, sterisch wenig anspruchsvollen Resten oder von wenig nukleophilen Aminen (z. B. Benzophenonhydrazon) sind diese Produkte nicht isolierbar. Die Reaktion verläuft dann zur entsprechenden Diaminoverbindung. Auch durch Einsatz der Natriumsalze des Amins oder Erhöhung der Reaktionstemperatur läßt sich eine

¹³⁶ E. V. Avtomonov, *Beiträge zur Strukturchemie von Arsencyclopentadienylen*, Tectum Verlag Marburg, 1996.

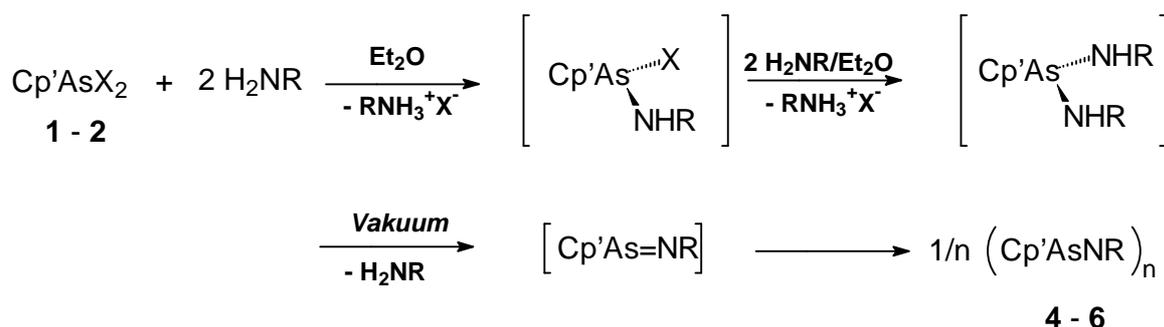
¹³⁷ E. V. Avtomonov, K. Megges, X.-W. Li, J. Lorberth, S. Wocadlo, W. Massa, K. Harms, A. V. Churakov, J. A. K. Howard, *J. Organomet. Chem.*, **544** (1997), 79.

Weiterreaktion erzwingen, wobei allerdings nur im Fall von $\text{Cp}^*\text{As}(\text{NHNCPH}_2)_2$ eine Isolierung und anschließende Charakterisierung des Produktes anhand analytischer und spektroskopischer Methoden gelang¹³⁸.



In allen anderen Fällen erfolgt beim Versuch der Aufarbeitung eine Weiterreaktion des primär gebildeten Reaktionsproduktes.

Die in organischen Lösungsmitteln gut löslichen Rohprodukte wandeln sich beim Trocknen im Hochvakuum zu nur schlecht löslichen Folgeprodukten um. Eine genaue Analyse dieser Produkte zeigte, daß sich in Abhängigkeit vom Alkylrest am Stickstoffatom unterschiedliche Arsen-Stickstoff-Heterozyklen bilden. Dies führt zu einer Abwandlung des Reaktionsmechanismus der Aminolyse von Cyclopentadienylarsendihalogeniden:



1: $\text{Cp}' = \text{Cp}^*$, $\text{X} = \text{Cl}$

2: $\text{Cp}' = \text{TipCp}$, $\text{X} = \text{I}$

$\text{R} = \text{H}, \text{Me}$

4: $n = 4$, $\text{Cp}' = \text{Cp}^*$, $\text{R} = \text{H}$

5: $n = 2$, $\text{Cp}' = \text{Cp}^*$, $\text{R} = \text{Me}$

6: $n = 2$, $\text{Cp}' = \text{TipCp}$, $\text{R} = \text{Me}$

Auf der ersten Stufe wird ein Halogenatom durch einen Aminrest substituiert. Bei sterisch anspruchsvollen Gruppen gelingt die Isolation dieses Zwischenproduktes. Bei kleinen Substituenten am Stickstoffatom läßt sich die Reaktion an dieser Stelle nicht aufhalten und führt in einem zweiten Schritt zu einem Cyclopentadienyldiaminoarsan. Diese Verbindungen können im Fall wenig nukleophiler Amine (z. B. Benzophenonhydrazon) oder sekundärer

¹³⁸ E. V. Avtomonov, *Beiträge zur Strukturchemie von Arsencyclopentadienylen*, Tectum Verlag Marburg, 1996.

Amine, bei denen das für die Weiterreaktion notwendige Wasserstoffatom am Stickstoffatom fehlt, isoliert werden.

Bei kleinen primären Aminen oder Ammoniak erfolgt dagegen die Eliminierung eines Aminmoleküls unter Bildung des Arsenimins. Dieses oligomerisiert unter Bildung von heterozyklischen Arsen-Stickstoffverbindungen mit unterschiedlicher Anzahl von Stickstoff- und Arsenatomen im Heterozyklus. Die Ergebnisse der in Zusammenarbeit mit E. V. Avtomonov synthetisierten und charakterisierten Verbindungen zusammen mit einigen Literaturbeispielen sind in Tabelle 14 zusammengefaßt:

Tabelle 14: Übersicht über die bisher dargestellten Arsanamide:

Verbindung	n	Literatur
$(\text{Cp}^* \text{AsNH})_n$	4	¹³⁹
$(\text{Cp}^* \text{AsNMe})_n$	2	Diese Arbeit
$(\text{TipCpAsNMe})_n$	2	Diese Arbeit
$(\text{ClAsNMe})_n$	3	¹⁴⁰
$(\text{ClAsN}t\text{-Bu})_n$	2	¹⁴¹
$\{(p\text{-BrC}_6\text{H}_4)\text{AsNPh}\}_n$	2	¹⁴²

Neben diesen wird vor allem von G. I. Kokorev über eine Reihe von heterozyklischen Arsen-Stickstoffverbindungen des dreiwertigen und fünfwertigen Arsens berichtet.¹⁴³ Es zeigt sich, daß bei Verkleinerung des Alkylrestes am Stickstoffatom die Tendenz zur Bildung größerer

¹³⁹ E. V. Avtomonov, K. Megges, X.-W. Li, J. Lorberth, S. Wocadlo, W. Massa, K. Harms, A. V. Churakov, J. A. K. Howard, *J. Organomet. Chem.*, **544** (1997), 79.

¹⁴⁰ J. Weiss und W. Eisenhuth, *Z. Naturforsch., Teil B*, **22** (1967), 454.

¹⁴¹ R. Bohra, H. W. Roesky, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, *Acta Cryst., C (Cr. Str. Comm.)*, **40** (1984), 1150.

¹⁴² G. I. Kokorev, V. A. Litvinov, V. A. Naumov, S. K. Badrutdinov und F. D. Yambushev, *Zh. Obshch. Khim.*, **59** (1989), 1556.

¹⁴³ G. I. Kokorev, R. Z. Musin, S. K. Badrutdinov, F. G. Khalitov, A. B. Platonov and F. D. Yambushev, *Zh. Obshch. Khim.*, **59** (1989), 1551.

G. I. Kokorev, *Zh. Obshch. Khim.*, **61** (1991), 515.

G. I. Kokorev, I. A. Litvinov, V. A. Naumov and S. K. Badrutdinov, *Zh. Obshch. Khim.*, **61** (1991), 2713.

Ringsysteme zunimmt. Schon bei Verwendung des kleinen Methylamins als Ausgangssubstanz werden bei Umsetzung mit Pentamethylcyclopentadienylarsendihalogeniden bzw. Tetraisopropylcyclopentadienylarsendihalogeniden nur noch die dimeren Moleküle gebildet. Der sterische Anspruch der Substituenten am Arsenatom scheint dabei eine kleinere Rolle zu spielen, da die Umsetzung von Arsenrichlorid mit Ammoniak zu einem kleineren Makrozyklus führt als die Reaktion von Pentamethylcyclopentadienylarsendichlorid mit Ammoniak (siehe Tabelle 14).

Die Bildung der dimeren Verbindungen aus der primär gebildeten Arseniminoverbindung sollte über einen planaren Vierring-Übergangszustand verlaufen, in dem sich die Substituenten so anordnen, daß eine möglichst kleine sterische Hinderung vorliegt. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die reagierenden Arsanimine als *trans*- oder *cis*-Isomere vorliegen können. Sowohl in dem erst kürzlich von H. W. Roesky¹⁴⁴, als auch in dem von M. F. Lappert¹⁴⁵ strukturell untersuchten Beispiel lagen die beschriebenen Verbindungen als *trans*-Isomere vor. Als Liganden am Stickstoffatom wurde der 2,4,6-Tris(trifluoromethyl)phenyl- bzw. der 2,4,6-Tris(tri-*t*-butyl)phenylligand eingesetzt. Die Reaktion zweier als *trans*-Isomere vorliegenden Arsaniminmoleküle ist in Abbildung 32 dargestellt:

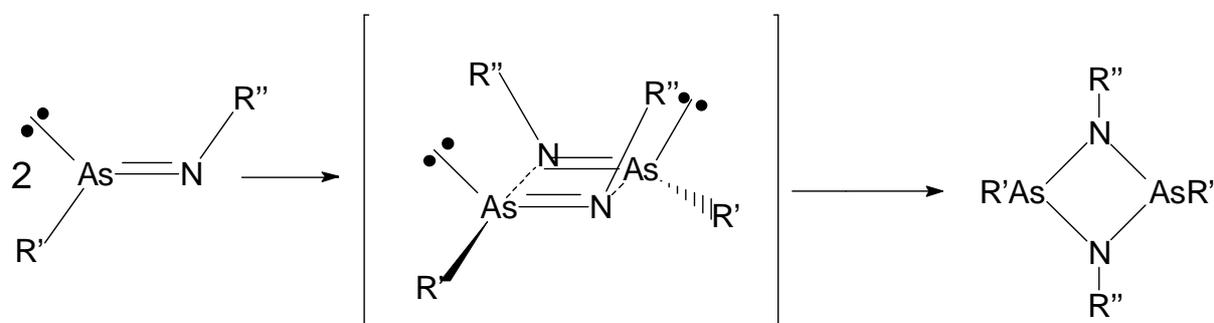


Abbildung 32: Dimerisationsreaktion der Arsanimine

Im entstehenden Diazadiarsetan ist dann eine *cis*- bzw. eine *trans*-Anordnung der Cyclopentadienylreste an den Arsenatomen möglich. Die *cis*-Anordnung führt zu einer gewinkelten

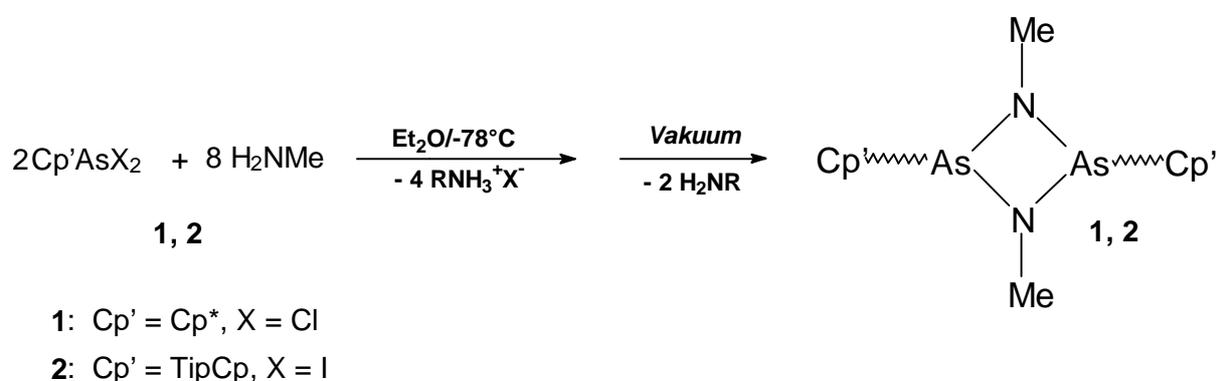
¹⁴⁴ J.-T. Ahlemann, A. Künzel, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, L. Markovskii und H.-G. Schmidt, *Inorg. Chem.*, **35** (1996), 6644.

¹⁴⁵ P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. K. Ray und H. D. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986), 1633.

"Butterfly-Struktur", während in der *trans*-Anordnung ein nahezu planares Ringgerüst erhalten bleibt; beide Anordnungen sind in der Literatur beschrieben¹⁴⁶.

2.7.2 Darstellung der Diazadiarsetane($\text{Cp}^* \text{AsNMe}_2$)₂ und (TipCpAsNMe_2)₂

Die Umsetzung von $\text{Cp}^* \text{AsCl}_2$ bzw. von TipCpAsI_2 mit einem Überschuß an Methylamin in Diethylether bei reduzierten Temperaturen führt in praktisch quantitativer Ausbeute zu den entsprechenden Diazadiarsetanen:



Die Verbindungen werden durch Kristallisation aus Pentan in Form hellgelber Feststoffe erhalten, die bei 173 bis 176 °C ($\text{Cp}^* \text{AsNMe}_2$)₂ und 190 bis 192 °C (TipCpAsNMe_2)₂ unter Zersetzung schmelzen. Sie sind in kristalliner Form über mehrere Stunden ohne merkliche Zersetzung stabil. Die Massenspektren der beiden Verbindungen zeigen ein sehr ähnliches Zerfallsmuster, das anzeigt, daß der Zerfall der Moleküle unter Abspaltung der Cyclopentadienylliganden erfolgt. Als Signal größter Masse ist einmal das Signal des Molekülkations [($\text{Cp}^* \text{AsNMe}_2$)₂, $m/z = 478$, rel. Int. 0.05 %] und einmal das Signal des aus diesem durch Abspaltung eines Cyclopentadienylliganden hervorgehenden Kations ($\text{TipCpAs}_2(\text{NMe})_2$, $m/z=441$, 23 %) zu sehen. Das intensivste Signal läßt sich einmal dem Pentamethylcyclopentadienylliganden und im anderen Fall dem C_8H_{11} -Fragment zuordnen. Die weiteren Signale entsprechen den Zerfallsprodukten, die durch sukzessive Abspaltung zuerst der

¹⁴⁶ R. Bohra, H. W. Roesky, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, *Acta Cryst., C (Cr. Str. Comm.)*, **40** (1984), 1150.

G. I. Kokorev, V. A. Litvinov, V. A. Naumov, S. K. Badrutdinov und F. D. Yambushev, *Zh. Obshch. Khim.*, **59** (1989), 1556.

Cyclopentadienylliganden und dann der Methylaminfragmente entstehen. Weitere intensive Signale ergeben sich durch die Fragmentierung der Liganden.

Das ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{Cp}^*\text{AsNMe})_2$ zeigt ein scharfes Singulett bei 2.70 ppm für die Protonen der Methylgruppe am Stickstoffatom und ein Singulett bei 1.91 ppm für die Protonen der an den Ring gebundenen Methylgruppen mit einem Integralverhältnis von 6 : 30. Im ^{13}C -NMR ist nur ein Signal bei 123.0 ppm für die Ringkohlenstoffatome zu sehen. Die Resonanzen für die Methylgruppen am Stickstoffatom sind bei 37.9 ppm und für die Methylgruppen am Cyclopentadienylring bei 11.3 ppm zu finden. Dies deutet auf ein ausgeprägtes dynamisches Verhalten der Verbindung in Lösung hin. Die schon bei den Pentamethylcyclopentadienylarsendihalogeniden beobachtete schnelle sigmatrope Umlagerung des Arsenfragments um den Cyclopentadienylring tritt ebenfalls auf. Auch durch Tieftemperaturmessungen bis $-90\text{ }^\circ\text{C}$ kann keine starre Struktur nachgewiesen werden. Ob das *cis*- oder das *trans*-Isomere vorliegt, kann aus den NMR-Spektren nicht geschlossen werden. Klärung lieferte erst die Röntgenstrukturanalyse, deren Ergebnisse im nächsten Kapitel besprochen werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{TipCpAsNMe})_2$ ist im Vergleich zu dem der Pentamethylcyclopentadienylverbindung sehr komplex. Messungen bei Raumtemperatur in Benzol- d_6 zeigen zuerst ein Singulett bei 6.11 ppm für zwei vinyliche Protonen, ein Singulett bei 2.74 ppm für die zwei Methylgruppen an den Stickstoffatomen, zwei nicht aufgelöste Multipletts für die acht Methinprotonen der Isopropylgruppen bei 3.06 ppm und 2.73 ppm und im Bereich zwischen 1.02 ppm und 1.41 ppm überlagerte Signale von mindestens acht Dubletts der Methylprotonen an den Isopropylgruppen.

Das ^{13}C -NMR zeigt Signale bei 110.8 ppm, 143.0 ppm für die Ringkohlenstoffatome. Ein weiteres Signal bei 128 ppm wird vom Lösungsmittel überdeckt. Das Signal für die Kohlenstoffatome der Methylgruppen an den Stickstoffatomen ist bei 33.8 ppm zu erkennen. Vier Signale bei 27.8 ppm, 27.4 ppm, 24.9 ppm und 23.6 ppm lassen sich analog zu den Spektren von TipCpAsBr_2 den Kohlenstoffatomen der Isopropylgruppen zuordnen (siehe Kapitel 2.5.1). Dieses Bild entspricht einem einzigen Isomeren (*trans* entsprechend der Röntgenstrukturanalyse) mit einer starren Molekülstruktur und dem einzigen verbleibenden Ringproton in vinylicher Stellung. Alle Methylgruppen sind damit magnetisch inäquivalent. Daraus resultiert das komplexe Signalmuster der Protonen im ^1H -NMR-Spektrum.

Nach einigen Stunden Stehen im Lösungsmittel oder nach dem Erhitzen auf 60 °C tauchen weitere Signale für vinyliche Protonen im Spektrum auf. Außerdem erscheint ein Signal bei 3.04 ppm für ein allylisches Proton. Das Signal für die Protonen der Methylgruppen an den Stickstoffatomen wird durch zwei weitere Signale bei 3.02 und 2.20 ppm ergänzt. Die Signale der Methinprotonen und der Methylprotonen an den Isopropylgruppen werden durch eine Vielzahl weiterer Signale überlagert. Dieses Bild geht nach einiger Zeit in ein Spektrum über, in dem die Ausgangsverbindung nur noch mit ca. 30 % zu erkennen ist. Ein anderes Isomeres mit einem allylischem Ringproton liegt mit ca. 70 % Anteil vor. Das Spektrum dieser Verbindung zeigt bei Raumtemperatur ein Signal bei 3.04 ppm für ein allylisches Proton, bei 2.99 ppm und 2.90 ppm Multipletts für die Methinprotonen, bei 2.19 ppm ein Singulett für die Protonen der Methylgruppe am Stickstoffatom und bei 1.28 ppm und 1.09 ppm zwei Dubletts für die Methylprotonen an den Isopropylgruppen. Bei Erniedrigung der Temperatur auf 263 K setzt eine Verbreiterung der Signale der Methylprotonen an den Isopropylgruppen ein, die bei 223 K in vier Dubletts übergeht.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum bei 263 K zeigt mehrere Signale für die Ringkohlenstoffatome bei 143.3 ppm, 124.2 ppm und 59.4 ppm. Ein Signal bei 35.1 ppm für das Methylkohlenstoffatom am Stickstoffatom und bei 23.9 ppm, 20.7 ppm, 20.6 ppm, 20.4 ppm, 20.3 ppm und 20.1 ppm Resonanzen für die Methylkohlenstoffatome der Isopropylgruppen. Dies läßt den Schluß zu, daß, zumindest in Lösung, eine Umlagerung der Ausgangsverbindung in das Isomere mit einem allylischem Proton am Cyclopentadienylring erfolgt. Dieses Isomere, das im Fall von TipCpAsCl_2 anhand von semiempirischen MO-Berechnungen¹⁴⁷ als das energieärmste identifiziert wurde, besitzt bezogen auf eine Ebene senkrecht zum Cyclopentadienylring durch das sp^3 -Kohlenstoffatom des Rings Spiegelsymmetrie. Hieraus ergeben sich zwei Gruppen von je zwei Isopropylgruppen mit paarweise diastereotopen Methylgruppen, die zu vier Signalen der Methylprotonen bei tiefer Temperatur führen. Ab einer Temperatur von 263 K ist die Rotation dieser diastereotopen Methylgruppen so schnell, daß die Signale zu einem Satz von zwei Dubletts kollabieren. Der Beweis der Existenz dieses Isomeren anhand einer Röntgenstrukturanalyse steht noch aus.

¹⁴⁷ Y. Ehleiter, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann und R. Boese, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622** (1996), 923.

Die beiden bezüglich der Stellung des Arsenfragments zum Cyclopentadienylring isomeren Moleküle sind in Abbildung 33 dargestellt:

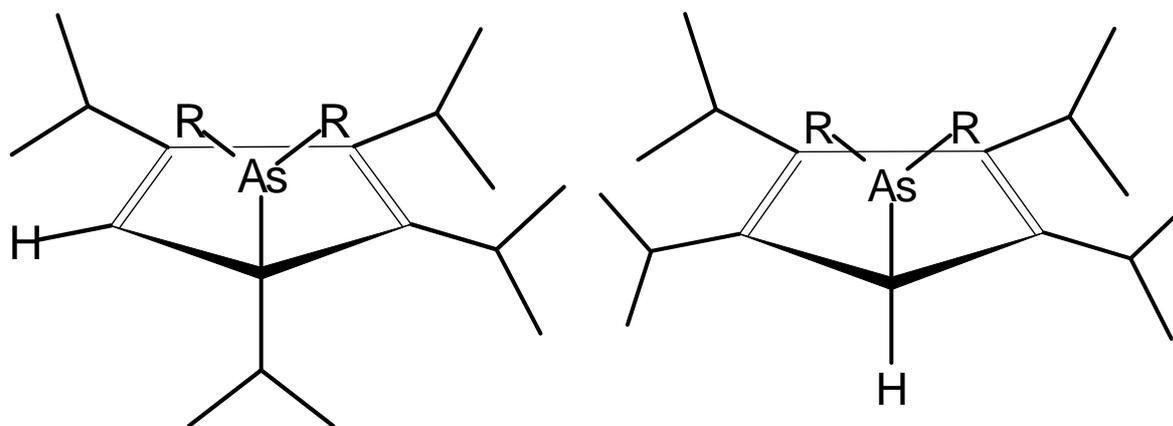


Abbildung 33: Graphische Darstellung zweier möglicher Strukturisomeren von Tetraisopropylcyclopentadienylarsenverbindungen.

Dieses Auftreten starrer Strukturen mit langsamen Umwandlungsgeschwindigkeiten bezüglich der NMR-Zeitskala ist überraschend, da im Fall der Tetraisopropylcyclopentadienylarsendihalogenide und auch bei $(\text{Cp}^*\text{AsNMe})_2$ etwas Gleichartiges nicht beobachtet werden konnte. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß durch das Einbinden des Cyclopentadienylarsenrestes in den Arsen-Stickstoff-Heterozyklus die Möglichkeit zu einer sigmatropen Umlagerung erheblich gestört sein kann. Die Ursache für diese Verlangsamung sollte deshalb in einer sterischen Wechselwirkung des sperrigen Tetraisopropylcyclopentadienylrings mit dem Rest des Moleküls liegen, die die Bildung des zur Umlagerung notwendigen η^2 -Übergangszustandes¹⁴⁸ erschwert. Weitere Belege für diese Annahme lassen sich aus den Ergebnissen der Kristallstrukturanalysen der beiden Diazadiarsetane gewinnen, die im nächsten Kapitel besprochen werden.

¹⁴⁸ Siehe Kapitel 2.4 und 2.5 und Erläuterungen darin.

2.7.3 Kristallstrukturen von $(\text{Cp}^* \text{AsNMe})_2$ und $(\text{TipCpAsNMe})_2$

Von beiden Diazadiarsetanverbindungen konnten Röntgenstrukturanalysen angefertigt werden. Die wichtigsten Daten zur Strukturermittlung sind in Tabelle 15 zusammengefaßt.

Tabelle 15: Wichtige Strukturdaten von $(\text{Cp}^* \text{AsNMe})_2$ und $(\text{TipCpAsNMe})_2$:

Verbindung	$(\text{Cp}^* \text{AsNMe})_2$	$(\text{TipCpAsNMe})_2$
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/n, Z = 4$	$P\bar{1}, Z = 1$
a (Å), α (°)	8.4826(1), 90	8.5618(8), 100.096(7)
b (Å), β (°)	18.0319(3), 101.297(1)	8.7905(6), 94.772(7)
c (Å), γ (°)	15.5600(1), 90	13.368(1), 109.570(7)
Zellvolumen (Å³)	2333.90(5)	922.3(1)
Anzahl der Reflexe	16643	5002
Symmetrieunabhängige Reflexe	5322	4167
R [I > 2 σ(I)]	0.0282	0.0364
wR₂ (alle Daten)	0.0746	0.0910

Beide Verbindungen liegen im Kristall in Form eines Diazadiarsetanvierringgerüsts vor. Abbildung 34 zeigt eine Darstellung der beiden Moleküle.

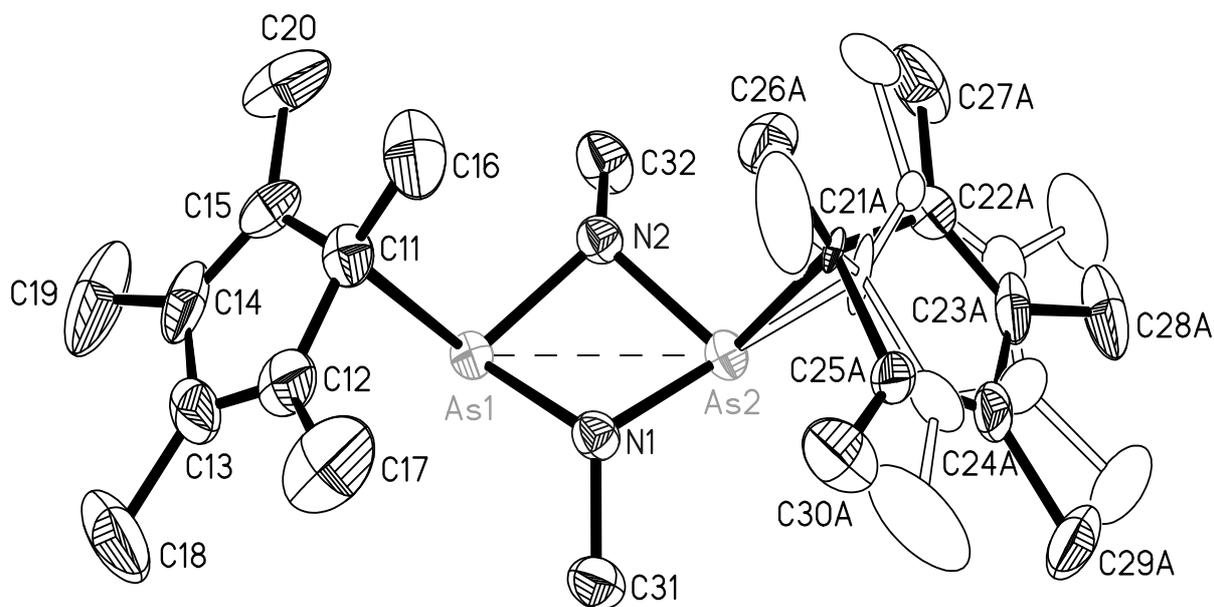


Abbildung 34.A: Darstellung eines Moleküls $(Cp^*AsNMe)_2$; die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

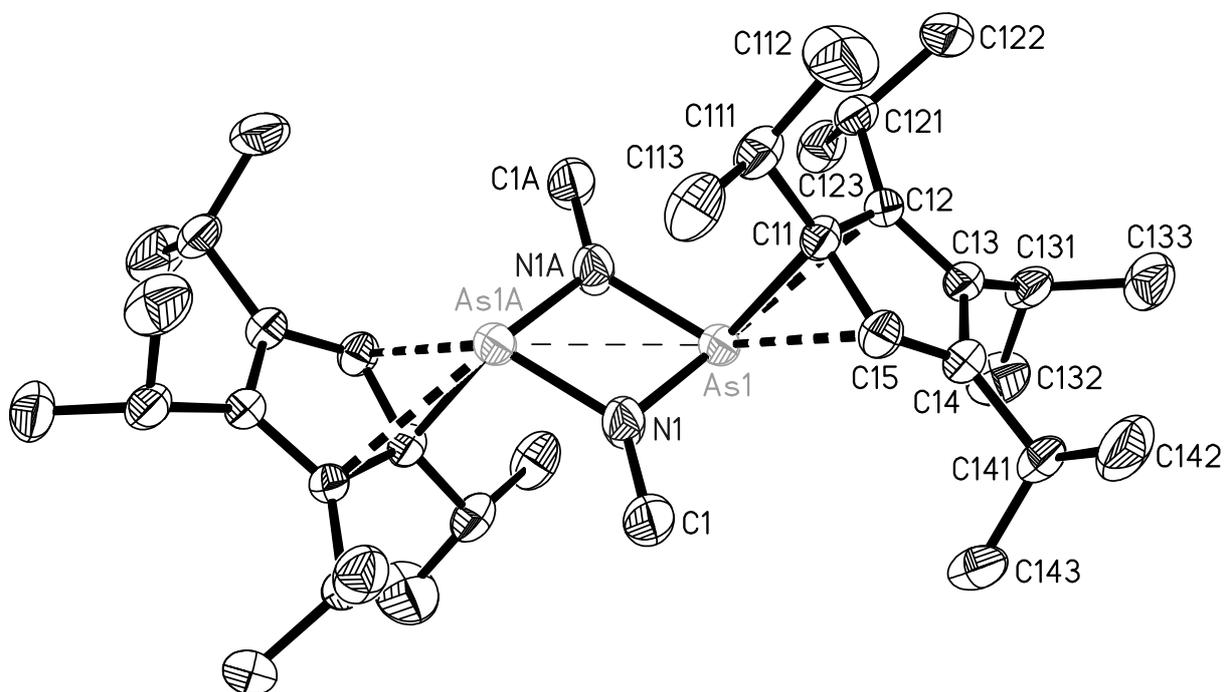


Abbildung 34.B: Darstellung eines Moleküls $(TipCpAsNMe)_2$; die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

In der Struktur von $(\text{Cp}^* \text{AsNMe})_2$ ist einer der beiden Pentamethylcyclopentadienylringe fehlgeordnet. Die Besetzung der beiden Lagen beträgt 57 % und 43 %. Hierdurch ergeben sich verzerrte thermische Ellipsoide der Ringkohlenstoffatome und relativ große Ellipsoide der Methylgruppen. Ähnliche Effekte wurden schon bei der Struktur von TipCpAsI_2 beobachtet. Auch hier ist eine Fehlordnung des Ringgerüsts als Ursache für die ungewöhnlichen Temperaturfaktoren der Kohlenstoffatome anzunehmen¹⁴⁹.

In Tabelle 16 sind die wichtigsten geometrischen Parameter der beiden Strukturen zusammengefaßt.

Tabelle 16: Bindungslängen und -winkel in $(\text{Cp}^* \text{AsNMe})_2$ und $(\text{TipCpAsNMe})_2$:

$(\text{Cp}^* \text{AsNMe})_2$		$(\text{TipCpAsNMe})_2$	
Bindungslänge [Å] bzw. -winkel [°]		Bindungslänge [Å] bzw. -winkel [°]	
As(1)-N(1)	1.885(2)	As(1)-N(1)	1.851(2)
As(1)-N(2)	1.885(2)	As(1)-N(1a)	1.865(2)
As(1)-C(11)	2.105(2)	As(1)-C(11)	2.164(2)
As(1)-C(12)	2.614(3)	As(1)-C(12)	2.682(3)
As(1)-C(15)	2.673(4)	As(1)-C(15)	2.606(3)
As(1)-As(2)	2.8029(3)	As(1)-As(1a)	2.8850(6)
As(2)-N(2)	1.883(2)	As(1a)-N(1a)	1.851(2)
As(2)-N(1)	1.889(2)	As(1a)-N(1)	1.865(2)
As(2)-C(21A)	2.107(12)	As(1a)-C(11a)	2.164(2)
As(2)-C(22A)	2.678(14)	As(1a)-C(12a)	2.682(3)
As(2)-C(25A)	2.613(12)	As(1a)-C(15a)	2.606(3)
N(1)-As(1)-N(2)	79.38(8)	N(1)-As(1)-N(1a)	78.13(10)
N(1)-As(1)-C(11)	105.87(9)	N(1)-As(1)-C(11)	109.32(10)
N(2)-As(1)-C(11)	103.75(9)	N(1a)-As(1)-C(11)	103.42(10)

¹⁴⁹ Vergleiche Kapitel 2.5.2.

Die Lösung und Verfeinerung der Kristallstruktur von $(\text{Cp}^* \text{AsNMe})_2$ erfolgte durch: A. V. Churakov, Dep. of Chemistry, University of Durham, Science Lab. South Road, Durham, DH1 3LE, England.

$(\text{Cp}^* \text{AsNMe})_2$		$(\text{TipCpAsNMe})_2$	
Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]	
C(11)-As(1)-As(2)	124.46(7)	C(11)-As(1)-As(1a)	111.22(6)
N(2)-As(2)-N(1)	79.32(8)	N(1a)-As(1a)-N(1)	78.13(10)
N(2)-As(2)-C(21A)	101.1(2)	N(1a)-As(1a)-C(11a)	109.32(10)
N(1)-As(2)-C(21A)	103.8(3)	N(1)-As(1a)-C(11a)	103.42(10)
C(31)-N(1)-As(1)	118.7(2)	C(1)-N(1)-As(1)	126.57(18)
C(31)-N(1)-As(2)	118.1(2)	C(1)-N(1)-As(1a)	131.49(18)
As(1)-N(1)-As(2)	95.92(8)	As(1)-N(1)-As(1a)	101.87(10)
C(32)-N(2)-As(2)	121.4(2)	C(1a)-N(1a)-As(1a)	126.57(18)
C(32)-N(2)-As(1)	122.9(2)	C(1a)-N(1a)-As(1)	131.49(18)
As(2)-N(2)-As(1)	96.10(9)	As(1a)-N(1a)-As(1)	101.87(10)

Die Koordination der Arsenatome in beiden Verbindungen ist verzerrt pseudo-tetraedrisch. Es besteht eine σ -Bindung des Arsenatoms an den Cyclopentadienylring. Die Bindungslängen As-C(11) von 2.043(6) Å [(Cp*AsNMe)₂] und 2.105(2) Å [(TipCpAsNMe)₂] liegen im Bereich derer, die schon bei den entsprechenden Cyclopentadienylarsendihalogeniden beobachtet wurden¹⁵⁰. Ergänzt wird diese Bindung durch schwache π -Wechselwirkungen mit den benachbarten Ringkohlenstoffatomen. Die Abstände As-C(12) und As-C(15) sind mit 2.614(3) Å und 2.673(4) Å, bzw. 2.682(3) Å und 2.606(3) Å im Fall der Tetraisopropylcyclopentadienylverbindung, um ca. 0.13 Å länger als in den Dihalogenverbindungen. Ebenso wie bei diesen kann die Bindung insgesamt als eine pseudo- η^3 -Koordination des Arsenatoms an den Cyclopentadienylring beschrieben werden.

Die Längen der Arsen-Stickstoff-Bindungen sind mit 1.89 Å und 1.86 Å vergleichbar mit denen, die bei anderen Arsenamiden gefunden wurden¹⁵¹. Die intramolekularen As-As-Abstände von 2.8029(3) Å und 2.8850(6) Å sind um 0.8 Å und 0.9 Å kürzer als die Summe der

¹⁵⁰ Siehe Kapitel 2.4.3 und 2.5.2.

¹⁵¹ G. I. Kokorev, V. A. Litvinov, V. A. Naumov, S. K. Badrutdinov und F. D. Yambushev, *Zh. Obshch. Khim.*, **59** (1989), 1556.

R. Bohra, H. W. Roesky, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, *Acta Cryst., C (Cr. Str. Comm.)*, **40** (1984), 1150.

van-der-Waals-Radien (3.7 \AA^{152}) und damit nur ca. 0.4 \AA länger als eine As-As-Einfachbindung. In den meisten Verbindungen mit Arsen-Arsen-Bindungen betragen die Bindungslängen einer As-As-Einfachbindung ungefähr 2.45 \AA^{153} . Im Vergleich zu der entsprechenden Bindung in dem in Kapitel 2.6.5 beschriebenen dimeren Tetraisopropylcyclopentadienylarsenbromid sind sie sogar nur um ca. 0.3 \AA länger.

Die Gründe für die Unterschiede der beiden Verbindungen bezüglich der Bindungslängen und Bindungswinkel im Heterozyklus lassen sich durch eine Betrachtung der Ringkonformationen erklären. Wie die NMR-Spektren der beiden Verbindungen anzeigen, liegen beide jeweils nur in Form eines der möglichen Isomeren vor. Im $(\text{Cp}^* \text{AsNMe})_2$ nehmen die Arsencyclopentadienylfragmente eine *cis*-Anordnung bezüglich der Ringebene ein. Das Ringsystem selbst liegt in einer "Butterflystruktur" mit einem Winkel von 145° zwischen den Ebenen As(1)-N(1)-As(2) und As(1)-N(2)-As(2) vor. Hierdurch kommen sich die Arsenatome sehr nahe.

Im $(\text{TipCpAsNMe})_2$ dagegen sind die Cyclopentadienylarsenfragmente *trans* angeordnet. Im resultierenden ideal planaren Ringsystem sind die Arsenatome etwas weiter voneinander entfernt.

In beiden Fällen handelt es sich um ein gespanntes Ringsystem, worauf die kleinen Winkel As-N-As von 96° und 102° und N-As-N von 80° und 78° hindeuten. Die beiden Ringanordnungen sind in Abbildung 35 dargestellt:

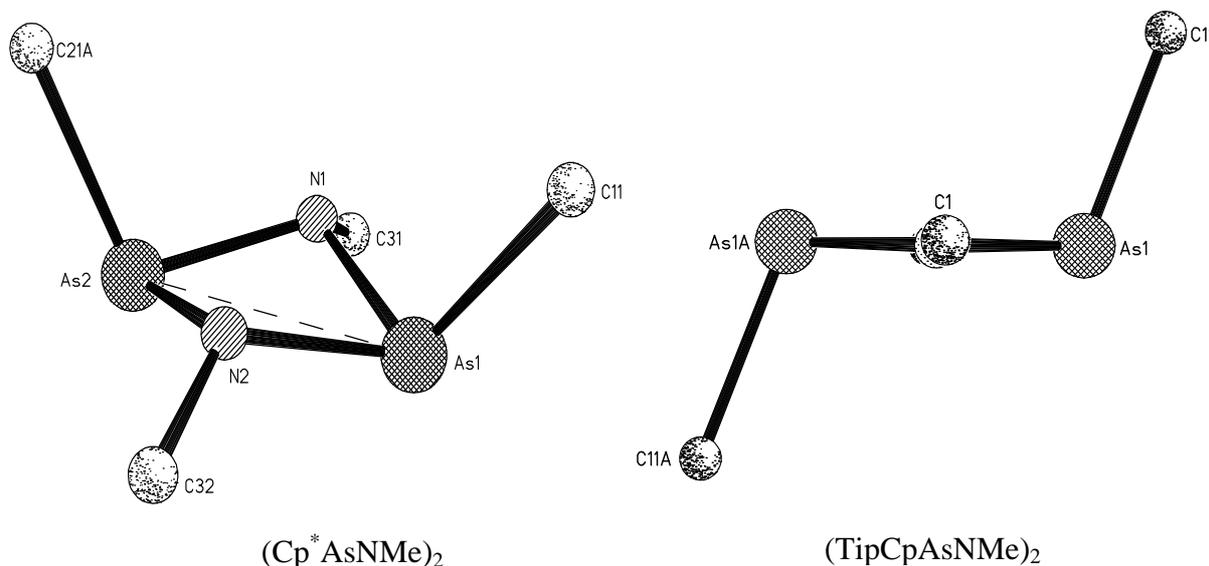


Abbildung 35: Ringanordnungen in $(\text{Cp}^* \text{AsNMe})_2$ und $(\text{TipCpAsNMe})_2$.

¹⁵² J. Trotter, *Z. Kristallogr.*, **122** (1965), 230.

¹⁵³ A. Di Maio and A. Rheingold, *Chem. Rev.*, **90** (1990), 169.

Die unterschiedlichen Anordnungen lassen sich anhand des Raumannspruchs der Cyclopentadienylliganden erklären. Der erheblich größere Tetraisopropylcyclopentadienylligand läßt nur eine *trans*-Anordnung zu, da so die sterische Abstoßung der großen Liganden schon im Übergangszustand zur Bildung des Vierrings verkleinert wird.

Im Fall des kleineren Pentamethylcyclopentadienylliganden überwiegt der Einfluß der Wechselwirkung der Arsenatome gegenüber der Abstoßung der Cyclopentadienylliganden. Deshalb wird die *cis*-Anordnung mit kürzeren Arsen-Arsen-Abständen bevorzugt. Entsprechende Erfahrungen werden auch bei anderen Diazadiarsetanen gemacht. Im $(t\text{-BuNAsCl})_2$ wird die "Butterflystruktur" mit einem kurzen intramolekularen As-As-Kontakt von 2.77 \AA ¹⁵⁴ beobachtet, während im $[(4\text{-Br-Ph)AsNPh}]_2$ die *trans*-Stellung mit einem Abstand von 2.88 \AA ¹⁵⁵ eingenommen wird.

Das planare Ringsystem wird außerdem von vielen fünfwertigen Arsenverbindungen bevorzugt¹⁵⁶. Als Grund kann die in dieser Konformation verminderte Abstoßung der stärker positiv geladenen Arsen(V)-Fragmente und eine Verringerung der sterischen Hinderung durch die größere Anzahl der Liganden am Arsenatom angenommen werden.

Die hohe Stabilität der Verbindungen trotz des gespannten Vierringsystems kann mit einer guten sterischen Abschirmung sowohl der reaktiven Arsenzentren als auch der Stickstoff-Arsen-Bindung begründet werden. Nur im Fall sehr kleiner Substituenten am Stickstoffatom (z. B. ein Wasserstoffatom) in Verbindung mit dem nicht ganz so großen Pentamethylcyclopentadienylliganden kommt es bei Raumtemperatur zu einem Bruch der Arsen-Stickstoff-

¹⁵⁴ R. Bohra, H. W. Roesky, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, *Acta Cryst., C (Cr. Str. Comm.)*, **40** (1984), 1150.

¹⁵⁵ G. I. Kokorev, V. A. Litvinov, V. A. Naumov, S. K. Badrutdinov und F. D. Yambushev, *Zh. Obshch. Khim.*, **59** (1989), 1556.

¹⁵⁶ H. W. Roesky, R. Bohra und W. S. Sheldrick, *J. Fluorine Chem.*, **22** (1983), 199.

G. I. Kokorev, I. A. Litvinov, R. Z. Musin und V. A. Naumov, *Zh. Obshch. Khim.*, **61** (1991), 2713.

Bindung und Ausbildung eines größeren, thermodynamisch stabileren, octazyklischen Systems aus einer tetrameren Einheit der Formel $(Cp^*AsNH)_4$ ¹⁵⁷.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß aus der Reaktion von Monoalkylaminen mit Cyclopentadienylarsendichloriden, die mit sterisch anspruchsvollen Liganden substituiert sind, bevorzugt Diazadiarsetane entstehen, wenn die Alkylreste an den Stickstoffatomen klein sind.

Die Verbindungen sind thermodynamisch stabile Substanzen mit kurzen intramolekularen Arsenkontakten. Ihre Stabilität ist vor allem auf eine gute räumliche Abschirmung der reaktiven Zentren der Moleküle zurückzuführen.

Die Bindung der Arsenatome an den Cyclopentadienylring erfolgt in Form einer σ -Bindung. Eine sekundäre π -Wechselwirkung mit den benachbarten Kohlenstoffatomen im Ring führt zu einer pseudo- η^3 -Koordination. Diese Wechselwirkung ist schwächer als in den entsprechenden Dihalogenverbindungen.

Im Fall des $(Cp^*AsNMe)_2$ wird anhand von NMR-spektroskopischen Studien eine dynamische Struktur in Lösung beobachtet, während die NMR-Spektren von $(TipCpAsNMe)_2$ auf eine starre Anordnung des Arsenfragments bezüglich des Cyclopentadienylliganden hindeuten.

¹⁵⁷ E. V. Avtomonov, K. Megges, X.-W. Li, J. Lorberth, S. Wocadlo, W. Massa, K. Harms, A. V. Churakov und J. A. K. Howard, *J. Organometal. Chem.*, **544** (1997), 79.

3 Experimenteller Teil

3.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

Die Synthesen von Ausgangssubstanzen und Produkten wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit in Schlenk-Technik¹⁵⁸ durchgeführt. Als Inertgas wurde Argon 4.8 (99.998 % Ar) der Firma Messer-Griesheim verwendet, das ohne weitere Reinigung eingesetzt wurde. Alle benutzten Glasgeräte wurden im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und mit Argon beschickt. Für die Arbeiten im Vakuum standen eine Drehschieberpumpe der Firma Vacuubrand (Vacuubrand RD4) und eine Anlage aus Glas zur Verfügung. Druckmessungen wurden mit einem Meßplatz VAP 1-2 und einem Meßfühler VSP 122 (Vacuubrand) vorgenommen.

Die Abdichtung der Schliffe der Hochvakuumanlage erfolgte mit Baysilon-Schliffett hochviskos. Die Schliffe der anderen Glasgeräte wurden mit BASF-Schliffett (wasserlöslich) gefettet.

Die eingesetzten Lösungsmittel wurde nach gängigen Laboratoriumsmethoden absolutiert und mit Argon gesättigt in Glasflaschen mit Inertgasaufsatz aufbewahrt¹⁵⁹. Diethylether wurde über Kalium-Natriumlegierung und Tetrahydrofuran über Kalium mit Benzophenon als Indikator getrocknet.

¹⁵⁸ D. F. Shriver und M. A. Dredzon, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, J. Wiley & Sons, 2. Aufl., 1986.

¹⁵⁹ D. D. Perrin, W. L. Armarego und D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press., 2. Aufl., 1982.

3.2 Analytische Methoden

Massenspektrometrie:

Die Proben für die Elektronenstoßionisation wurden unter Inertgas in kleine Tiegel abgefüllt. Die Messung erfolgte mit einem CH-7a-MAT der Firma Varian mit Elektronenstoßionisation bei 70 eV.

Für die Aufnahme der Felddesorptions-Massenspektren wurden gesättigte Lösungen der Proben in einem speziellen Schlenk-Gefäß vorbereitet. Die Messung erfolgte an einem MAT 711 der Firma Varian.

Alle angegebenen Massenzahlen beziehen sich auf die jeweiligen Isotope größter natürlicher Häufigkeit.

Elementaranalysen:

Die Elementaranalysen wurden an 2 mg bis 15 mg der Probensubstanz in Form einer Verbrennungsanalyse nach Dumas mit dem Elementaranalysator CHN-Rapid der Fa. Heraeus durchgeführt. Die Proben wurden dazu unter Inertgas in einen Zinntiegel gefüllt, der anschließend durch Zupressen kaltverschweißt wurde. Die Verbrennung der Substanzen erfolgte samt Tiegel im Sauerstoffstrom.

*Kristallstrukturanalysen*¹⁶⁰

Die vollständigen experimentellen Daten zu durchgeführten Einkristallstrukturbestimmungen sowie die Tabellen mit Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sind dem Anhang zu entnehmen.

¹⁶⁰ **Benutzte Programme: SHELXS-96:** G. M. Sheldrick, SHELXS-96, Programm zur Kristallstrukturlösung, Universität Göttingen, (1996).

SHELXL-96: G. M. Sheldrick, SHELXL-96, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, (1996).

SHELXTL-PLUS: G. M. Sheldrick, Siemens XRD, SHELXTL-PLUS Release 5.05, Madison, Wisconsin, USA, (1996).

PLATON-94: A. L. Spek, *Acta Cryst.*, **A46** (1990), C34.

Schmelzpunktbestimmung:

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte wurde ein Schmelzpunktbestimmungsgerät nach Kofler der Firma Reichert Austria eingesetzt.

NMR-Spektroskopie:

Proben für die NMR-spektroskopischen Messungen wurden in einer Abfüllapparatur mit einem Argon-Aufsatz vorbereitet. Flüssige Proben wurden mit einer Einwegspritze in das NMR-Rohr eingespritzt und in ca. 0.5 ml deuteriertem Lösungsmittel gelöst. Feststoffe wurden als Lösung in einem geeigneten deuterierten Lösungsmittel in das Meßrohr eingespritzt.

Die Proben für Tief- und Hochtemperaturmessungen wurden in abgeschmolzenen NMR-Rohren vermessen, wobei die entgasten Proben im Hochvakuum abgeschmolzen wurden.

Folgende NMR-Geräte standen zur Verfügung:

- a) Bruker ARX 200 (200 MHz ^1H , 50 MHz ^{13}C , ^1H - ^1H -COSY, ^{13}C - ^1H -Korrelation, ^{13}C -Multiplizitätstests)
- b) Bruker AC 300 (300 MHz ^1H , 75 MHz ^{13}C , ^1H - ^1H -COSY, ^{13}C -Multiplizitätstests)
- c) Bruker AM 400 (400 MHz ^1H , 100 MHz ^{13}C , 162 MHz ^{31}P)
- d) Bruker AMX 500 (500 MHz ^1H , 126 MHz ^{13}C , 203 MHz ^{31}P , ^1H - ^1H -COSY, NOESY, ^{13}C - ^1H -COSY)

Die Angaben der chemischen Verschiebungen erfolgen relativ zu TMS. Als interner Standard werden entweder zugesetztes TMS (CDCl_3 , C_6D_6) oder Reste undeuterierter Lösungsmittel (^1H -NMR: Benzol- d_6 = 7.156 ppm, CDCl_3 = 7.24, THF- d_8 = 1.73, 3.58 ppm, Toluol- d_8 = 2.09, 6.98, 7.00, 7.09 ppm; ^{13}C : Benzol- d_6 = 128.0 ppm, CDCl_3 = 77.0 ppm, THF- d_8 = 25.2, 67.4, Toluol- d_8 = 20.4, 125.2, 128.0, 128.9, 137.5 ppm) verwendet. Bei ^{31}P -NMR-Spektren dient 85%-ige H_3PO_4 als externer Standard.

3.3 Literaturpräparate:

Die Darstellung von Pentamethylcyclopentadienyllithium und Tetramethylcyclopentadienyllithium¹⁶¹, Tetramethylcyclopentadien¹⁶², Tetraisopropylcyclopentadien (Isomerengemisch)¹⁶³, Tetraisopropylcyclopentadienylkalium¹⁶⁴, *t*-Butylphosphordichlorid¹⁶⁵, Cobaltocen¹⁶⁶ und Cobaltoceniumfluorid¹⁶⁷ erfolgte nach den jeweiligen Literaturvorschriften. Alle weiteren verwendeten Chemikalien wurden, soweit nicht anders vermerkt, in Form handelsüblicher Produkte käuflich bezogen oder durch einfache Standardlaboriumstechniken direkt aus diesen dargestellt.

¹⁶¹ E. O. Fischer und H. P. Fritz, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1** (1959) 55.

¹⁶² F. X. Kohl und P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.*, **243** (1983), 119.

¹⁶³ H. Sitzmann, *J. Organomet. Chem.*, **354** (1988), 203.

Eine nach obiger Vorschrift dargestellte Substanzcharge wurde von Dr. R. Becker zur Verfügung gestellt.

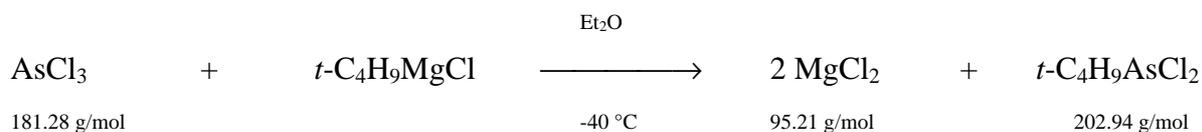
¹⁶⁴ R. Becker, *Fluorierte Alkylarsane für die MOVPE und isopropylsubstituierte Cyclopentadienylarsane*, Tectum-Verlag, Marburg, 1995.

¹⁶⁵ K. Megges, Synthese neuer phosphororganischer Verbindungen für die MOVPE, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, 1994.

¹⁶⁶ E. O. Fischer und R. Jira, *Z. Naturforsch.*, **8b** (1953), 327.

¹⁶⁷ B. K. Bennett, R. G. Harrison und T. G. Richmond, *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994), 11165.

3.4 Darstellung von *t*-Butylarsendichlorid *t*-C₄H₉AsCl₂



Zu einer Lösung von 204.90 g (1.130 mol) Arsentrichlorid in Diethylether wurde unter Kühlung auf -40 °C innerhalb von 4 h eine Lösung von 1.130 mol *t*-Butylmagnesiumchlorid in 1000 ml Diethylether getropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Anschließend wurde das flüchtige Rohprodukt im Hochvakuum vom Magnesiumsalz abgetrennt, wobei der Salzkuchen innerhalb von 5 h bis auf ca. 150 °C erwärmt wurde. Anschließende Destillation des Rohproduktes unter vermindertem Druck ergab 187.4 g (0.923 mol, 82 %) *t*-Butylarsendichlorid in Form eines weißen Feststoffs.

Kp.: 75 °C (40 mbar). **Smp.:** 48 °C

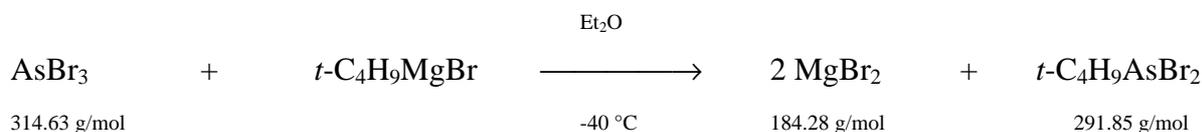
¹H-NMR (25 °C, 200 MHz, C₆D₆)

0.90 ppm (s, 9 H, CH₃)

¹³C-NMR (25 °C, 50 MHz, C₆D₆)

23.4 ppm (CH₃), 44.0 ppm (C(CH₃)₃)

3.5 Darstellung von *t*-Butylarsendibromid *t*-C₄H₉AsBr₂



Zu einer Lösung von 11.88 g (37.8 mmol) Arsentribromid in Diethylether wurden unter Kühlung auf -40 °C innerhalb von 1.5 h eine Lösung von 38 mmol *t*-Butylmagnesiumbromid in 55 ml Diethylether getropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur über Nacht wurde über eine G4-Umkehrfritte abfiltriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt.

Eine anschließende Destillation des Rohproduktes unter vermindertem Druck ergab 9.83 g (33.7 mmol, 89 %) *t*-Butylarsendibromid in Form eines weißen Feststoffs.

Kp.: 71 °C (7 mbar). **Smp.:** 31 °C

CH-Analyse für *t*-C₄H₉AsBr₂ (385.84 g/mol):

	berechnet	gefunden
C:	16.46 %	17.38 %
H:	3.11 %	3.28 %

EI-MS (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Fragment	m/e	rel. Intensität	Fragment
294	0.12	<i>t</i> -C ₄ H ₉ AsBr ₂ ⁺	156	1.3	AsBr ⁺
292	0.25	<i>t</i> -C ₄ H ₉ AsBr ₂ ⁺	154	1.3	AsBr ⁺
290	0.13	<i>t</i> -C ₄ H ₉ AsBr ₂ ⁺	57	100	C ₄ H ₉ ⁺
236	0.73	AsBr ₂ ⁺	55	5.1	C ₄ H ₇ ⁺
234	1.5	AsBr ₂ ⁺	41	21.7	C ₃ H ₅ ⁺
232	0.8	AsBr ₂ ⁺	39	6.8	C ₃ H ₃ ⁺

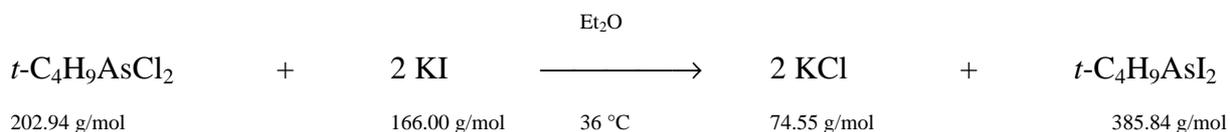
¹H-NMR (25 °C, 200 MHz, C₆D₆)

1.02 ppm (s, 9 H, CH₃)

¹³C-NMR (25 °C, 50 MHz, C₆D₆)

24.5 ppm (CH₃), 41.3 ppm (C(CH₃)₃)

3.6 Darstellung von *t*-Butylarsendiiodid *t*-C₄H₉AsI₂



Eine Lösung von 90.15 g (0.444 mol) *t*-Butylarsendichlorid in 250 ml Et₂O wurde bei Raumtemperatur innerhalb 1 h zu einer Suspension von 166.2 g (1.0 mol) Kaliumiodid in 200 ml Diethylether getropft. Anschließend wurde 3 h unter Rückfluß gekocht und noch weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Salze wurden abfiltriert und die flüchtigen Bestandteile des

Filtrats im Vakuum entfernt. Anschließende Destillation unter vermindertem Druck ergab 161.19 g (0.418 mol, 94 %) t -Butylarsendiiodid in Form eines gelben Öls, das im Tiefkühlschrank zu einem gelben Feststoff erstarrte.

Kp.: 78 °C (0.4 mbar). **Smp.:** -16 °C bis -18 °C

CH-Analyse für $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{AsI}_2$ (385.84 g/mol):

	berechnet	gefunden
C:	12.45 %	12.20 %
H:	2.35 %	2.32 %

EI-MS (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Fragment	m/e	rel. Intensität	Fragment
386	10 %	M^+	57	100 %	C_4H_9^+
329	5 %	AsI_2^+	41	46 %	C_3H_5^+
202	12 %	AsI^+	29	47 %	C_2H_5^+

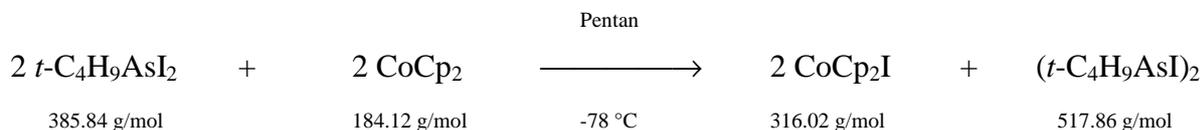
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6)

1.14 ppm (s, 9 H, CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6)

25.9 ppm (CH_3), 35.2 ppm ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

3.7 Darstellung von 1,2-Di- t -butyl-1,2-diiododiarsan ($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{AsI})_2$



Zu einer Lösung von 5.15 g (13.3 mmol) t -Butylarsendiiodid in ca. 70 ml n -Pentan wurde unter Kühlung auf -78 °C innerhalb von 2 h eine Lösung von 2.74 g (14.9 mmol) Cobaltocen in ca. 100 ml n -Pentan getropft. Anschließend wurde 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Auftauen über Nacht wurden die Salze über eine G4-Umkehrfritte abfiltriert und die flüchtigen Bestandteile

des Filtrats im Hochvakuum entfernt. Das zurückbleibende Öl wurde bei 0 °C aus wenig *n*-Pentan umkristallisiert. Es wurden 2.36 g (4.6 mmol, 69 %) Diiododi-*t*-butyldiarsan in Form orangeroter, extrem temperatur- und luftempfindlicher Kristalle erhalten.

Smp.: Zersetzung ab 35 °C

CH-Analyse für (*t*-C₄H₉AsI)₂ (517.86 g/mol):

	berechnet	gefunden
C:	18.55 %	18.26 %
H:	3.50 %	3.54 %

EI-MS (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Fragment	m/e	rel. Intensität	Fragment
518	2 %	(<i>t</i> -C ₄ H ₉ AsI) ₂ ⁺	57	100 %	C ₄ H ₉ ⁺
462	6 %	<i>t</i> -C ₄ H ₉ As ₂ I ₂ ⁺	55	3 %	C ₄ H ₇ ⁺
202	2 %	AsI ⁺	41	20 %	C ₃ H ₅ ⁺

¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, Diastereomerengemisch *meso/rac* = 3/1)

1.40 ppm (s, 18 H, *meso*-CH₃), 1.09 ppm (s, 18 H, *rac*-CH₃)

¹³C-NMR (125 MHz, Toluol-d₈, Diastereomerengemisch *meso/rac* = 3/1)

25.5 ppm (*meso*-CH₃), 30.2 ppm (*meso*-C(CH₃)₃)

23.9 ppm (*rac*-CH₃), 29.3 ppm (*rac*-C(CH₃)₃)

¹H-NMR (500 MHz, Toluol-d₈, Diastereomerengemisch *meso/rac* = 3/1)

	-85 °C	25 °C	50 °C	70 °C	80 °C			
1.38 ppm	1.39 ppm	1.40 ppm	1.40 ppm	1.41 ppm	s	18 H	<i>meso</i> -CH ₃	
1.10 ppm	1.10 ppm	1.11 ppm	1.11 ppm	1.16 ppm	s	18 H	<i>rac</i> -CH ₃	

3.8 Darstellungen von Tetrakis(*t*-butyl)tetraarsetan (*t*-C₄H₉As)₄

Allgemeine Arbeitsvorschrift:



M	m	n	Reaktionstemperatur T [°C]	Ausbeute [%]
Li	1	4	-10	80
Mg	2	2	0	87
Ca	2	2	-10	92
Zn	2	2	-10	98
CoCp ₂	1	4	-78	96

Zu einer Suspension des jeweiligen Reduktionsmittels in THF wurde bei der angegebenen Temperatur eine äquivalente Menge an *t*-Butylarsendiiodid gespritzt. Im Falle von Cobaltocen wurde eine Lösung von Cobaltocen in THF zu der Lösung von *t*-Butylarsendiiodid in THF langsam dazugetropft. Anschließend wurde noch 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Auftauen über Nacht wurde weitere 36 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt, das Produkt in Pentan aufgenommen und die Salze über eine G4-Umkehrfritte abfiltriert. Einengen und Kristallisation im Tiefkühlschrank ergaben Tetrakis(*t*-butyl)arsetan in Form hellgelber bis farbloser Kristalle.

Sublp.: 145 °C

CH-Analyse für (*t*-C₄H₉As)₄ (528.15 g/mol):

	berechnet	gefunden
C:	36.39 %	36.19 %
H:	6.87 %	6.51 %

EI-MS (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Fragment	m/e	rel. Intensität	Fragment
528	7 %	(<i>t</i> -C ₄ H ₉ As) ₄ ⁺	301	5 %	HAs ₄ ⁺
414	6 %	(<i>t</i> -C ₄ H ₉) ₂ As ₄ ⁺	300	1 %	As ₄ ⁺
396	3 %	(<i>t</i> -C ₄ H ₉ As) ₃ ⁺	57	100 %	C ₄ H ₉ ⁺
359	11 %	(<i>t</i> -C ₄ H ₉)H ₂ As ₄ ⁺	41	13 %	C ₃ H ₅ ⁺

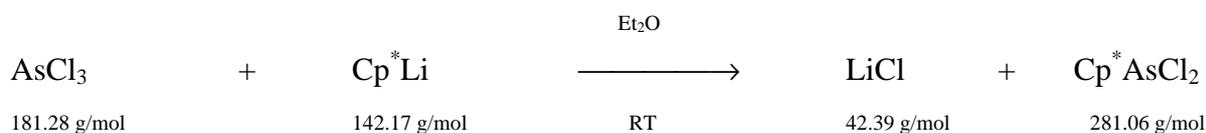
¹H-NMR (25 °C, 300 MHz, C₆D₆)

1.36 ppm (s, 36 H, CH₃)

¹³C-NMR (25 °C, 75 MHz, C₆D₆):

30.7 ppm (CH₃), 30.7 ppm (C(CH₃)₃)

3.9 Darstellung von 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienylarsendichlorid Cp^{*}AsCl₂



Zu einer Suspension von 4.45 g (31.3 mmol) 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyllithium in 100 ml Diethylether wurden bei Raumtemperatur 6.00 g (33.1 mmol) Arsenrichlorid zugespritzt. Anschließend wurde 16 h gerührt. Das Produkt wurde über eine G4-Umkehrfritte filtriert und die flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Es wurden 8.15 g (29.0 mmol, 93 %) 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienylarsendichlorid in Form eines hellgelben Feststoffs erhalten.

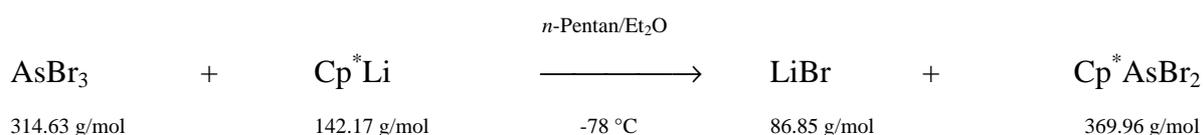
Smp.: 101 °C

CH-Analyse für Cp^{*}AsCl₂ (281.06 g/mol):

	berechnet	gefunden
C:	42.73 %	42.54 %
H:	5.38 %	5.39 %

EI-MS (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Fragment	m/e	rel. Intensität	Fragment
300	4 %	As ₄ ⁺	107	13 %	C ₈ H ₁₁ ⁺
			105	26 %	MeC ₇ H ₆ ⁺
280	5 %	Cp*AsCl ₂ ⁺	93	10 %	C ₇ H ₉ ⁺
247	20 %	Cp*AsCl ⁺	91	19 %	C ₇ H ₇ ⁺
135	100 %	Cp* ⁺	77	10 %	C ₆ H ₅ ⁺
120	39 %	C ₉ H ₁₂ ⁺	41	10 %	C ₃ H ₅ ⁺

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆)1.53 ppm (s, 15 H, CH₃)**¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃)10.8 ppm (CH₃), 126.3 ppm (cyC)**3.10 Darstellung von 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienylarsendibromid****Cp*AsBr₂**

Zu einer Suspension von 3.84 g (27.0 mmol) 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyllithium in 100 ml Pentan wurde bei -78 °C eine Lösung von 9.25 g (29.4 mmol) Arsentribromid in 10 ml Diethylether getropft. Anschließend wurde 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Auftauen über Nacht wurde das Produkt über eine G4-Umkehrfritte filtriert und die flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Es wurden 6.79 g (18.4 mmol, 68 %) 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienylarsendibromid in Form eines hellgelben Feststoffs erhalten.

Smp.: 77 °C

CH-Analyse für Cp*AsBr₂ (369.96 g/mol):

	berechnet	gefunden
C:	32.47 %	32.59 %
H:	4.09 %	4.00 %

EI-MS (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Fragment	m/e	rel. Intensität	Fragment
370	4 %	Cp*AsBr ₂ ⁺	119	31 %	C ₉ H ₁₁ ⁺
291	27 %	Cp*AsBr ⁺	105	20 %	MeC ₇ H ₆ ⁺
270	10 %	Cp* ₂ ⁺	91	12 %	C ₇ H ₇ ⁺
210	2 %	Cp*As ⁺	77	9 %	C ₆ H ₅ ⁺
135	100 %	Cp* ⁺	41	11 %	C ₃ H ₅ ⁺
120	16 %	C ₉ H ₁₂ ⁺			

¹H-NMR (500 MHz, -80 °C, Toluol-d₈)

1.53 ppm (s, 15 H, CH₃)

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆)

1.62 ppm (s, 15 H, CH₃)

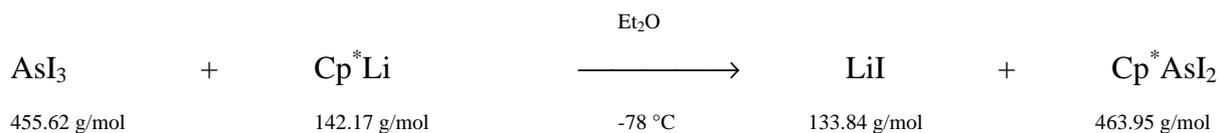
¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆)

11.2 ppm (CH₃), 126.2 ppm (cyC)

3.11 Darstellungen von 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienylarsendiiodid



Darstellungsweg 1:

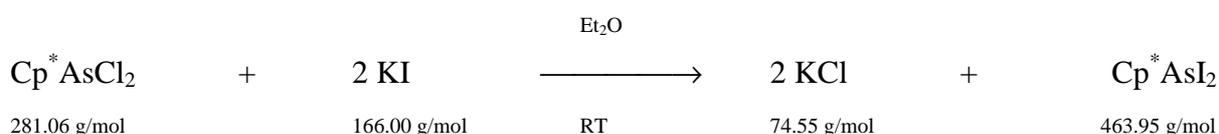


Zu einer Suspension von 2.67 g (18.8 mmol) 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyllithium in 100 ml Diethylether wurden bei -78 °C 8.53 g (18.7 mmol) Arsenetriiodid gegeben.

Anschließend wurde 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Auftauen über Nacht wurde das Produkt über eine G4-Umkehrfritte filtriert und die flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Anschließend wurde der rote Rückstand in 75 ml Petrolether (40/60) aufgenommen, erneut filtriert, das Filtrat auf ca. 25 ml eingengt und zur Kristallisation im Tiefkühlschrank aufbewahrt. Es wurden 7.43 g (16.0 mmol, 86 %) 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienylarsendiiodid in Form orangeroter Kristalle erhalten.

Analytik siehe Darstellungsweg 2.

Darstellungsweg 2:



Eine Lösung von 3.30 g (11.7 mmol) 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienylarsendichlorid in 25 ml Diethylether wurde bei Raumtemperatur zu einer Suspension von 9.4 g (51.2 mmol) Kaliumiodid in 60 ml Diethylether getropft. Anschließend wurde 3 d bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß gerührt. Nachdem das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt worden war, wurde der Rückstand in Pentan aufgenommen und über eine G4-Umkehrfritte abfiltriert. Das Produkt wurde in Form von 5.35 g (11.5 mmol, 98 %) eines orangeroten, kristallinen Feststoffs erhalten.

Smp.: 78 bis 80 °C (Zersetzung)

CH-Analyse für Cp*AsI₂ (463.95 g/mol):

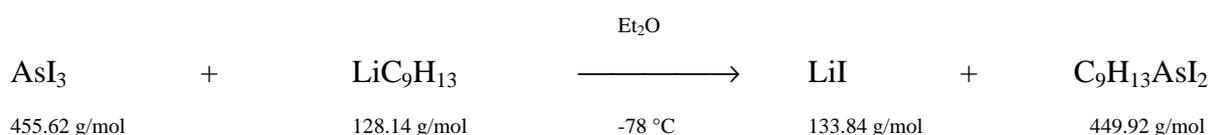
	berechnet	gefunden
C:	25.89 %	25.87 %
H:	3.26 %	3.24 %

EI-MS (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Fragment	m/e	rel. Intensität	Fragment
464	0.1 %	Cp*AsI ₂ ⁺	135	100 %	Cp* ⁺
456	13 %	AsI ₃ ⁺	119	39 %	Me ₄ Cp ⁺
337	43 %	Cp*AsI ⁺	105	24 %	MeC ₇ H ₆ ⁺
329	18 %	AsI ₂ ⁺	91	12 %	C ₇ H ₇ ⁺
300	26 %	As ₄ ⁺	77	6 %	C ₆ H ₅ ⁺
270	8 %	Cp* ₂ ⁺	57	23 %	C ₄ H ₉ ⁺
210	7 %	Cp*As ⁺	55	11 %	C ₄ H ₇ ⁺
202	8 %	AsI ⁺	43	28 %	C ₃ H ₇ ⁺
150	13 %	As ₂ ⁺	41	15 %	C ₃ H ₅ ⁺

¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆)1.55 ppm (s, 15 H, CH₃)¹³C-NMR (50 MHz, C₆D₆)12.7 ppm (CH₃), 125.7 ppm (cyC)

3.12 Darstellung von 1,2,3,4-Tetramethylcyclopentadienylarsendiiodid

TCpAsI₂

Zu einer Suspension von 1.50 g (11.70 mmol) Lithiumtetramethylcyclopentadienid in 100 ml Diethylether wurden unter Kühlung auf -78 °C 5.33 g (11.70 mmol) Arsentriiodid gegeben. Anschließend wurde 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Auftauen über Nacht wurde der Niederschlag über eine G4-Umkehrfritte abfiltriert und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Pentan umkristallisiert. Es wurden 4.99 g (11.09 mmol, 95 %) 1,2,3,4-Tetramethylarsendiiodid als roter, kristalliner Feststoff erhalten.

Smp.: 139 °C (Zersetzung).

CH-Analyse für TCpAsI₂ (449.92 g/mol):

	berechnet	gefunden
C:	24.03 %	23.36 %
H:	2.92 %	2.91 %

EI-MS (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Fragment	m/e	rel. Intensität	Fragment
456	100 %	AsI ₃ ⁺	123	55 %	C ₉ H ₁₅ ⁺
464	0.2 %	TCpAsI ₂ ⁺	121	44 %	TCp ⁺
329	59 %	AsI ₂ ⁺	107	25 %	C ₈ H ₁₁ ⁺
337	77 %	TCpAsI ⁺	105	28 %	MeC ₇ H ₆ ⁺
300	3 %	As ₄ ⁺	91	21 %	C ₇ H ₇ ⁺
202	27 %	AsI ⁺	79	15 %	C ₆ H ₇ ⁺
196	9 %	TCpAs ⁺	77	12 %	C ₆ H ₅ ⁺
127	23 %	I ⁺	41	10 %	C ₃ H ₅ ⁺

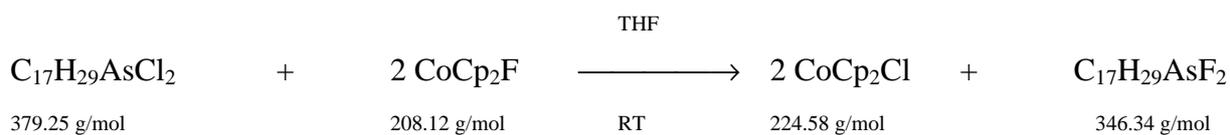
¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆)

5.50 ppm (s, 1 H, cyCH), 1.69 ppm (s, 6 H, CH₃), 1.45 ppm (s, 6 H, CH₃)

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆)

11.6 ppm (CH₃), 14.7 ppm (CH₃), 118.6 ppm (cyCCH₃), 128.3 ppm (cyCCH₃), 138.5 ppm (cyCH)

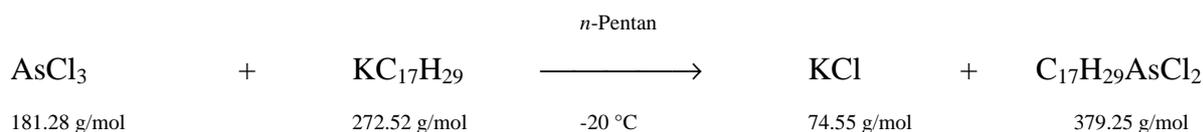
3.13 Versuch der Darstellung von 1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadienylarsendifluorid TipCpAsF₂



Zu einer Suspension von 1.04 g (5.00 mmol) Cobaltoceniumfluorid in 50 ml THF wurden bei Raumtemperatur 0.95 g (2.50 mmol) Tetraisopropylcyclopentadienylarsendichlorid gegeben.

Anschließend wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung 2 h auf dem Wasserbad auf 50 °C erhitzt. Der Niederschlag wurde über eine G4-Umkehrrfritte abfiltriert und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Hochvakuum entfernt. Das ölige Rohprodukt wurde aus Pentan umkristallisiert. Es wurden 0.49 g farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 67 °C erhalten. Die analytischen Daten und die angefertigte Röntgenstrukturanalyse zeigen, daß es sich bei dem Produkt nicht um 1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadienylarsendifluorid, sondern 1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadien handelt¹⁶⁸.

3.14 Darstellung von 1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadienylarsendichlorid TipCpAsCl₂



Zu einer Suspension von 6.59 g (24.2 mmol) Kaliumtetraisopropylcyclopentadienid in 200 ml *n*-Pentan wurden 4.39 g (24.2 mmol) Arsen-trichlorid unter Kühlung auf -20 °C zugespritzt. Anschließend wurde 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Auftauen über Nacht wurde der Niederschlag über eine G4-Umkehrrfritte abfiltriert und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Hochvakuum entfernt. Das Produkt wurde in Form von 7.91 g (20.9 mmol, 86 %) eines hellgelben Feststoffs erhalten.

Smp.: 81 °C

¹⁶⁸ Zum Vergleich siehe: A. E. Salzmänn, *Synthese von alkyl-, arylsubstituierten Cyclopentadienen und über die Darstellung neuer Cyclopentadienyle von Kalium, Zink und Quecksilber*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 1991.

CH-Analyse für C₁₇H₂₉AsCl₂ (379.25 g/mol):

	berechnet	gefunden
C:	53.86 %	53.79 %
H:	7.65 %	7.69 %

EI-MS (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Fragment	m/e	rel. Intensität	Fragment
378	5 %	TipCpAsCl ₂ ⁺	149	43 %	(L-C ₆ H ₁₂) ⁺
343	15 %	TipCpAsCl ⁺	107	100 %	C ₈ H ₁₁ ⁺
233	19 %	L ⁺	43	53 %	<i>i</i> -Pr ⁺
191	9 %	(L-C ₃ H ₆) ⁺			

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆)

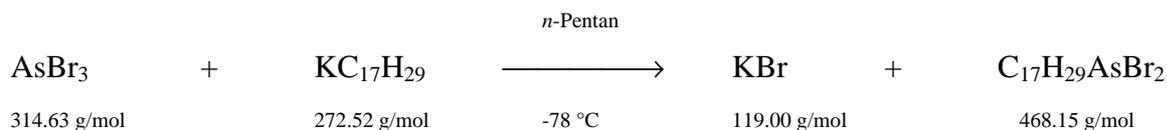
0.85 ppm (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 6 H, CH(CH₃)₂), 1.07 ppm (d, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 6 H, CH(CH₃)₂), 1.12 ppm (d, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6 H, CH(CH₃)₂), 1.27 ppm (d(b), ³J_{HH} = 6.5 Hz, 6 H, CH(CH₃)₂), 2.83 ppm (sep., ³J_{HH} = 6.7 Hz, 2 H, CH(CH₃)₂), 2.91 ppm (sep., ³J_{HH} = 7.2 Hz, 2 H, CH(CH₃)₂), 6.27 ppm (s, 1 H, cyCH)

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆)

21.4 ppm (CH(CH₃)₂), 21.5 ppm (CH(CH₃)₂), 22.1 ppm (CH(CH₃)₂), 22.3 ppm (CH(CH₃)₂), 26.6 ppm (CH(CH₃)₂), 27.6 ppm (CH(CH₃)₂), 123.1 ppm (cyCH), 144..0 ppm (cyC(*i*-Pr))

3.15 Darstellung von 1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadienylarsendibromid

TipCpAsBr₂



Zu einer Suspension von 2.20 g (8.1 mmol) Kaliumtetraisopropylcyclopentadienid in 100 ml Pentan wurden 2.00 g (6.4 mmol) Arsentribromid unter Kühlung auf -78 °C zugespritzt. An-

schließlich wurde 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Auftauen über Nacht wurde der Niederschlag über eine G4-Umkehrfritte abfiltriert und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Hochvakuum entfernt. Das Produkt wurde in Form von 2.79 g (6.0 mmol, 94 %) eines hellgelben Feststoffs erhalten.

Smp.: 95 bis 96 °C

CH-Analyse für C₁₇H₂₉AsBr₂ (468.15 g/mol):

	berechnet	gefunden
C:	43.62 %	43.68 %
H:	6.24 %	6.29 %

EI-MS (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Fragment	m/e	rel. Intensität	Fragment
468	2 %	TipCpAsBr ₂ ⁺	107	100 %	C ₈ H ₁₁ ⁺
389	21 %	TipCpAsBr ⁺	43	38 %	<i>i</i> -Pr ⁺
233	24 %	L ⁺	41	13 %	C ₃ H ₅ ⁺
149	45 %	(L-C ₆ H ₁₂) ⁺			

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆)

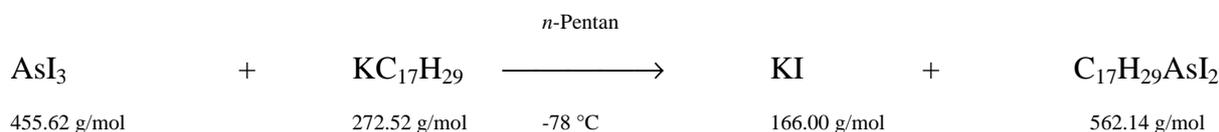
0.84 ppm (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 6 H, CH(CH₃)₂), 1.03 ppm (d, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 6 H, CH(CH₃)₂), 1.11 ppm (d, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 6 H, CH(CH₃)₂), 1.33 ppm (d(b), ³J_{HH} = 6.1 Hz, 6 H, CH(CH₃)₂), 2.82 ppm (sep., ³J_{HH} = 6.7 Hz, 2 H, CH(CH₃)₂), 2.92 ppm (sep., ³J_{HH} = 7.2 Hz, 2 H, CH(CH₃)₂), 6.29 ppm (s, 1 H, cyCH)

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆)

22.1 ppm (CH(CH₃)₂), 22.2 ppm (CH(CH₃)₂), 22.9 ppm (CH(CH₃)₂), 23.4 ppm (CH(CH₃)₂), 26.9 ppm (CH(CH₃)₂), 28.2 ppm (CH(CH₃)₂), 124.5 ppm (cyCH), 145.0 ppm (cyC(*i*-Pr))

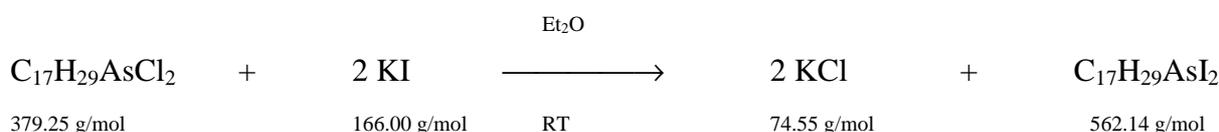
3.16 Darstellungen von 1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadienylarsendiiodid TipCpAsI₂

Weg 1:



Zu einer Suspension von 4.10 g (15.0 mmol) Kaliumtetraisopropylcyclopentadienid in 100 ml Pentan wurden 6.75 g (14.8 mmol) Arsentriiodid unter Kühlung auf -78 °C zugegeben. Anschließend wurde 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Auftauen über Nacht wurde der Niederschlag über eine G4-Umkehrfritte abfiltriert und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Hochvakuum entfernt. Das Produkt wurde in Form von 6.90 g (12.3 mmol, 83 %) eines roten Feststoffs erhalten.

Weg 2:



Eine Lösung von 8.70 g (22.9 mmol) Tetraisopropylcyclopentadienylarsendichlorid in 100 ml Diethylether wurde bei Raumtemperatur zu einer Suspension von 8.50 g (51.2 mmol) Kaliumiodid in 100 ml Diethylether getropft. Anschließend wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wurde über eine G4-Umkehrfritte abfiltriert und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Hochvakuum entfernt. Das ölige Rohprodukt wurde aus Pentan umkristallisiert. Es wurden 9.35 g (16.6 mmol, 72 %) Tetraisopropylcyclopentadienylarsendiiodid in Form eines roten, kristallinen Feststoffs erhalten.

Smp.: 117 bis 119 °C

CH-Analyse für C₁₇H₂₉AsI₂ (562.14 g/mol):

	berechnet	gefunden
C:	36.32 %	35.94 %
H:	5.20 %	4.96 %

EI-MS (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Fragment	m/e	rel. Intensität	Fragment
466	1 %	L_2^+	147	11 %	$(\text{L-C}_6\text{H}_{14})^+$
456	100 %	AsI_3^+	128	13 %	HI^+
329	50 %	AsI_2^+	127	25 %	I^+
233	11 %	L^+	107	10 %	$\text{C}_8\text{H}_{11}^+$
202	37 %	AsI_2^+	55	12 %	C_4H_7^+
191	17 %	$(\text{L-C}_3\text{H}_6)^+$	43	58 %	$i\text{-Pr}^+$
189	37 %	$(\text{L-C}_3\text{H}_8)^+$	41	22 %	C_3H_5^+
149	11 %	$(\text{L-C}_6\text{H}_{12})^+$			

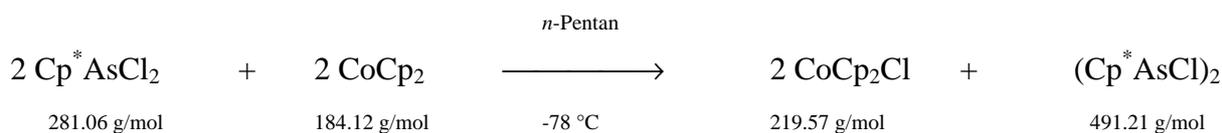
 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6)

0.83 ppm (d(b), $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.01 ppm (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.10 ppm (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.39 ppm (d(b), nicht aufgelöst, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.77 ppm (sep., $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.92 ppm (sep., $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.23 ppm (s, 1 H, cyCH)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6)

21.7 ppm ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, zwei überlagerte Signale), 22.4 ppm ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.3 ppm, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 26.8 ppm ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.0 ppm ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 124.0 ppm (cyCH), 144.1 ppm, (cyC(*i*-Pr))

3.17 Darstellung von 1,2-Dichloro-1,2-di(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)diarsan ($\text{Cp}^* \text{AsCl})_2$



Zu einer Lösung von 2.87 g (10.22 mmol) $\text{Cp}^* \text{AsCl}_2$ in 70 ml *n*-Pentan wurde bei -78 °C innerhalb von 2 h eine Lösung von 2.03 g (11.0 mmol) Cobaltocen in 100 ml *n*-Pentan getropft. Anschließend wurde 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Man ließ über Nacht auftauen.

Die Salze wurden über eine G4-Umkehrfritte abfiltriert und die flüchtigen Bestandteile des Filtrats im Hochvakuum entfernt. Es wurden 2.47 g (4.6 mmol, 98 %) (Cp*AsCl)₂ in Form eines orangefarbenen Öls erhalten. Kristallisation bei 0 °C aus *n*-Pentan ergab gelbe, nadel-förmige, temperatur- und luftempfindliche Kristalle.

Smp.: Zersetzung ab 128 °C

CH-Analyse für C₂₀H₃₀As₂Cl₂ (491.21 g/mol):

	berechnet	gefunden
C:	48.90 %	48.74 %
H:	6.17 %	6.14 %

EI-MS (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Fragment	m/e	rel. Intensität	Fragment
490	0.2 %	M⁺	119	18%	C₉H₁₁⁺
245	100 %	C₁₀H₁₅AsCl⁺	105	11 %	C₈H₉⁺
210	14 %	C₁₀H₁₅As⁺	91	7 %	C₇H₇⁺
150	5 %	As₂⁺	77	2 %	C₆H₅⁺
135	31 %	C₁₀H₁₅⁺			

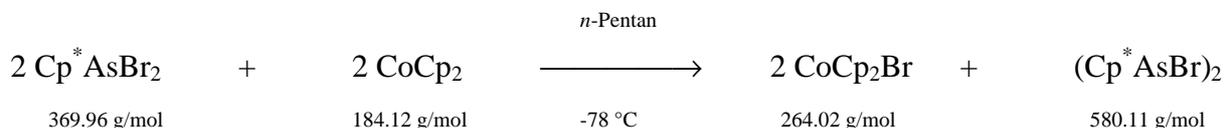
¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆)

1.72 ppm (s, 15 H, CH₃)

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆)

11.9 ppm (CH₃), 126.8 ppm (cy-C(CH₃))

3.18 Darstellung von 1,2-Dibromo-1,2-di(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)diarsan (Cp*AsBr)₂



Zu einer Lösung von 3.60 g (9.73 mmol) Cp*AsBr₂ in 70 ml *n*-Pentan wurde bei -78 °C innerhalb von 2 h eine Lösung von 1.88 g (10.32 mmol) Cobaltocen in 100 ml *n*-Pentan getropft. Anschließend wurde 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Auftauen der Reaktionsmischung über Nacht wurden die Salze über eine G4-Umkehrfritte abfiltriert und die flüchtigen Bestandteile des Filtrats im Hochvakuum entfernt. Es wurden 2.63 g (4.19 mmol, 93 %) (Cp*AsBr)₂ in Form eines orangefarbenen Öls erhalten. Kristallisation bei 0 °C aus *n*-Pentan ergab orange-gelbe, nadelförmige, mäßig temperatur- und luftempfindliche Kristalle.

Smp.: 136 °C (Zersetzung)

CH-Analyse für C₂₀H₃₀As₂Br₂ (580.11 g/mol):

	berechnet	gefunden
C:	41.41 %	39.79 %
H:	5.21 %	5.62 %

EI-MS (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Fragment	m/e	rel. Intensität	Fragment
580	0.14 %	M ⁺	150	1 %	As ₂ ⁺
499	0.05 %	M ⁺ -Br	135	100 %	Cp ^{*+}
445	0.31 %	M ⁺ -C ₁₀ H ₁₅	119	37 %	C ₉ H ₁₁ ⁺
370	5 %	Cp*AsBr ₂ ⁺	105	23 %	C ₈ H ₉ ⁺
300	1 %	As ₄ ⁺	91	13 %	C ₇ H ₇ ⁺
289	59 %	Cp*AsBr ⁺	77	6 %	C ₆ H ₅ ⁺
210	8 %	Cp*As ⁺	41	11 %	C ₃ H ₅ ⁺

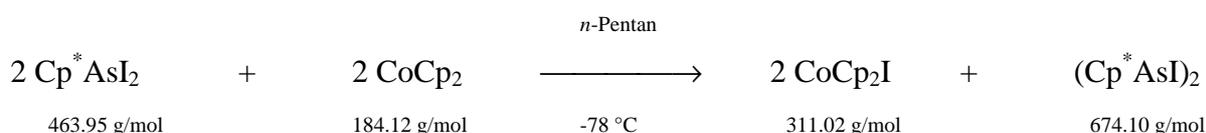
1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, *meso/rac* 1 : 8)

1.71 ppm (s, *rac*, CH_3), 1.93 ppm (s, *meso*, CH_3)

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$)

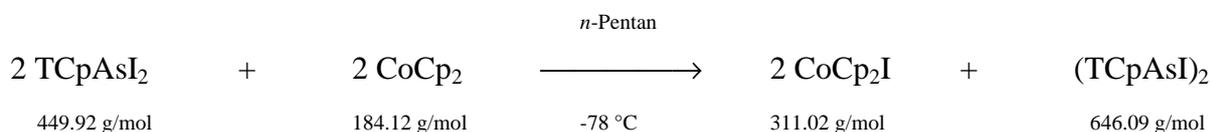
11.1 ppm (*meso*, CH_3), 11.9 ppm (*rac*, CH_3), 126.3 ppm (cy-C(CH_3))

3.19 Versuch zur Darstellung von 1,2-Diiodo-1,2-di(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)diarsan ($Cp^*AsI)_2$



Zu einer Lösung von 4.50 g (9.70 mmol) Cp^*AsI_2 in 50 ml *n*-Pentan wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von 2 h eine Lösung von 2.20 g (11.95 mmol) Cobaltocen in 120 ml *n*-Pentan getropft. Anschließend wurde 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Auftauen über Nacht wurden die Salze über eine G4-Umkehrfritte abfiltriert und die flüchtigen Bestandteile des Filtrats im Hochvakuum entfernt. Es wurden 2.98 g (4.42 mmol, 91 %) $(Cp^*AsI)_2$ in Form eines tiefroten Öls erhalten, das beim Versuch der Reinigung durch Kristallisation unter Schwarzfärbung zu einem nicht analysierbaren Produktgemisch zerfiel.

3.20 Darstellung von 1,2-Diiodo-1,2-di(2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)diarsan ($TCpAsI)_2$



Zu einer Lösung von 3.69 g (8.20 mmol) $TCpAsI_2$ in 60 ml *n*-Pentan wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von 2 h eine Lösung von 1.70 g (9.23 mmol) Cobaltocen in 90 ml *n*-Pentan getropft. Anschließend wurde 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Auftauen über Nacht wurden die Salze über eine G4-Umkehrfritte abfiltriert und die flüchtigen Bestandteile des Filtrats im Hochvakuum entfernt.

Es wurden 1.97 g (3.05 mmol, 74 %) (TCpAsI)₂ in Form eines roten Öls erhalten. Kristallisation bei -30 °C aus *n*-Pentan ergab tiefrote, prismatische Kristalle.

Smp.: 79 °C (Zersetzung)

CH-Analyse für C₁₈H₂₆As₂I₂ (646.09 g/mol):

	berechnet	gefunden
C:	33.46 %	33.15 %
H:	4.06 %	3.93 %

EI-MS (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Fragment	m/e	rel. Intensität	Fragment
323	100 %	TCpAsI ⁺	91	26 %	C ₇ H ₇ ⁺
202	1 %	AsI ⁺	79	18 %	C ₆ H ₇ ⁺
196	22 %	TCpAs ⁺	77	21 %	C ₆ H ₅ ⁺
121	62 %	TCp ⁺	41	8 %	C ₃ H ₅ ⁺
105	43 %	C ₃ H ₉ ⁺	39	9 %	C ₃ H ₃ ⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃)

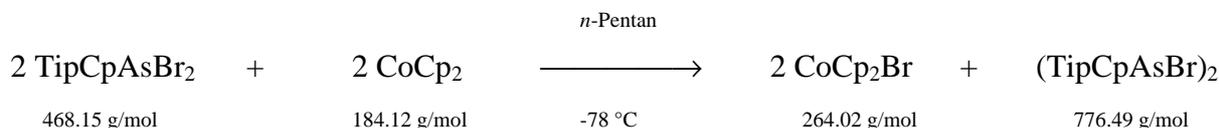
1.80 bis 2.10 ppm (CH₃), 3.03 ppm (s(b), cyCH (allylisch, **A**)), 3.61 ppm (s(b), cyCH, (allylisch, **B**)), 4.31 ppm (s(b), cyCH (allylisch, **C**)), 5.77 ppm (s, cyCH₃ (vinylisch, **D**))

relative Intensitäten: **A** / **B** / **C** / **D** = 6 / 3 / 3 / 1

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃)

10.8 ppm (CH₃), 11.3 ppm (CH₃), 11.7 ppm (CH₃), 11.8 ppm (CH₃), 13.7 ppm (CH₃), 14.0 ppm (CH₃), 15.0 ppm (CH₃), 55.9 ppm (cy-C (sp³)), 119.3 ppm (cy-C=C), 134.4 ppm (cy-C=C), 134.7 ppm (cy-C=C), 135.3 ppm (cy-C=C), 136.4 ppm (cy-C=C), 136.8 ppm (cy-C=C), 138.4 ppm (cy-C=C)

3.21 Darstellung von 1,2-Dibromo-1,2-di(1,2,3,4-tetraisopropylcyclopentadienyl)diarsan (TipCpAsBr)₂



Zu einer Lösung von 2.05 g (4.38 mmol) TipCpAsBr₂ in 50 ml *n*-Pentan wurde bei -78 °C innerhalb von 2 h eine Lösung von 0.81 g (4.40 mmol) Cobaltocen in 40 ml *n*-Pentan getropft. Anschließend wurde 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Auftauen der Reaktionsmischung über Nacht wurden die Salze über eine G4-Umkehrfritte abfiltriert und die flüchtigen Bestandteile des Filtrats im Hochvakuum entfernt. Es wurden 1.65 g (2.12 mmol, 97 %) (TipCpAsBr)₂ in Form eines orangefarbenen Öls erhalten. Kristallisation bei 0 °C aus *n*-Pentan ergab orange-gelbe, nadelförmige, mäßig temperatur- und luftempfindliche Kristalle. **Smp.:** 91 °C

CH-Analyse für C₃₄H₅₈As₂Br₂ (776.49 g/mol):

	berechnet	gefunden
C:	52.59 %	52.21 %
H:	7.53 %	7.42 %

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃)

1.05 ppm (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 6 H, CH(CH₃)₂), 1.17 ppm (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 6 H, CH(CH₃)₂), 1.23 ppm (d, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 6 H, CH(CH₃)₂), 1.35 ppm (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 6 H, CH(CH₃)₂), 3.02 ppm (sep., ³J_{HH} = 6.8 Hz, 3 H, CH(CH₃)₂), 3.10 ppm (sep., ³J_{HH} = 7.4 Hz, 1 H, CH(CH₃)₂), 6.31 ppm, (s, 1 H, cyCH)

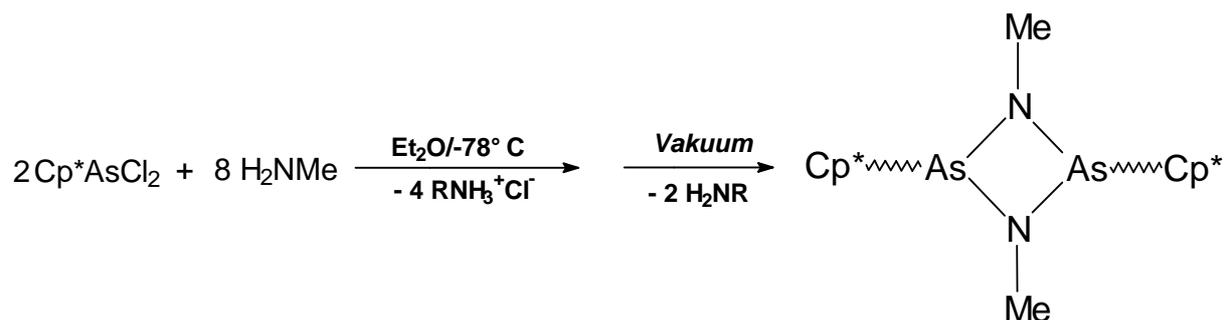
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃)

21.6 ppm ((b), CH(CH₃)₂), 23.6 ppm ((b), CH(CH₃)₂), 26.6 ppm ((b), CH(CH₃)₂), 28.7 ppm ((b), CH(CH₃)₂), 116.6 ppm ((b), cyCH), 150.5 ppm ((b), cyC(*i*-Pr))

EI-MS (70 eV):

m/e	rel. Int.	Fragment	m/e	rel. Int.	Fragment
543	0.4 %	TipCpAs ₂ Br ₂ ⁺	135	5 %	(<i>i</i> -Pr ₂ Cp - Me) ⁺
468	1 %	TipCpAsBr ₂ ⁺	133	7 %	C ₁₀ H ₁₃ ⁺
466	3 %	TipCpAsBr ₂ ⁺ / (TipCp) ₂ ⁺	121	6 %	(<i>i</i> -Pr ₂ Cp - 2 Me) ⁺
389	88 %	TipCpAsBr ⁺	119	11 %	C ₉ H ₁₁ ⁺
308	16 %	TipCpAs ⁺	107	100 %	C ₈ H ₁₁ ⁺
299	7 %	<i>i</i> -Pr ₂ CpAs ₂ ⁺	105	9 %	C ₈ H ₉ ⁺
233	18 %	L ⁺	91	5 %	C ₇ H ₇ ⁺
217	6 %	(L - Me) ⁺	83	8 %	C ₆ H ₁₁ ⁺
203	17 %	(L - 2 Me) ⁺	69	9 %	C ₅ H ₉ ⁺
191	8 %	<i>i</i> -Pr ₃ Cp ⁺	57	6 %	C ₄ H ₉ ⁺
175	8 %	C ₁₃ H ₁₉ ⁺	55	12 %	C ₄ H ₇ ⁺
149	40 %	<i>i</i> -Pr ₂ Cp ⁺	43	63 %	C ₃ H ₇ ⁺
147	9 %	C ₁₁ H ₁₅ ⁺	41	19 %	C ₃ H ₅ ⁺

3.22 Darstellung von 2,3-Bis(N,N'-dimethyldiaza)-1,2-di(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)-1,2-diarsetan C₂₂H₃₆As₂N₂



Aus 14.0 g (207.3 mmol) festem Methylammoniumchlorid wurde durch Zugabe von 26 g festem Kaliumhydroxid gasförmiges Methylamin freigesetzt und über eine Etherbrücke in eine auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlte Lösung von 2.54 g (9.04 mmol) 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienylarsendichlorid in 50 ml Diethylether einkondensiert. Anschließend wurde 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Auftauen der Reaktionsmischung über Nacht wurden die Salze durch Filtration über eine G4-Umkehrfritte entfernt und das Filtrat im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. Es wurden 2.03 g (4.24 mmol, 94 %) $C_{22}H_{36}As_2N_2$ als orangefarbenes Öl erhalten. Aus diesem konnten durch Kristallisation aus *n*-Pentan hellgelbe, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gewonnen werden.

Smp.: 173 bis 176 $^\circ\text{C}$ (Zersetzung)

CHN-Analyse für $C_{22}H_{36}As_2N_2$ (478.38 g/mol):

	berechnet	gefunden
C:	55.24 %	55.02 %
H:	7.59 %	7.38 %
N:	5.86 %	5.92 %

EI-MS (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Fragment	m/e	rel. Intensität	Fragment
478	0.05 %	M^+	285	62 %	$M^+-(Cp^{*+} + 2 NMe^+)$
446	26 %	$M^+-2 CH_4$	208	13 %	$(AsNMe)_2^+$
396	44 %	$M^+-C_4H_6$	135	100 %	Cp^{*+}
343	32 %	M^+-Cp^*			

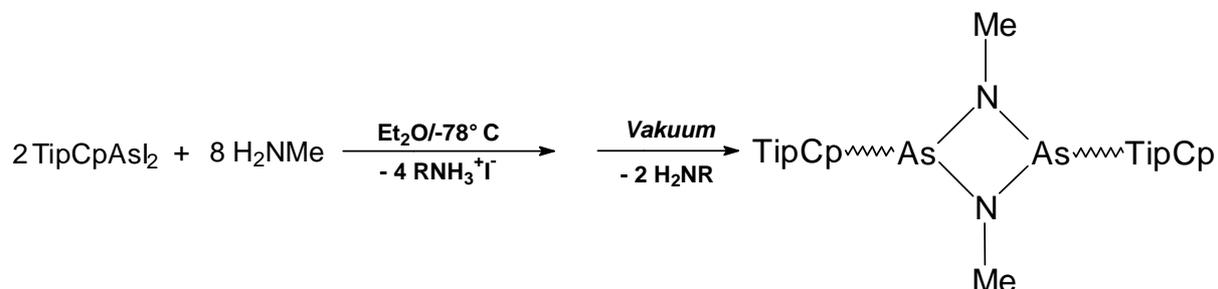
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6):

1.91 ppm (s, 30 H, CCH_3), 2.70 ppm (s, 6 H, NCH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6)

11.3 ppm (CCH_3), 37.9 ppm (NCH_3), 123.0 ppm (cyC)

3.23 Darstellung von 2,3-Bis(N,N'-dimethyldiaza)-1,2-di(1,2,3,4-tetraisopropylcyclopentadienyl)-1,2-diarsetan $C_{36}H_{64}As_2N_2$



Aus 1.50 g (22.2 mmol) festem Methylammoniumchlorid wurde mit 10 g festem Natriumhydroxid gasförmiges Methylamin freigesetzt und über eine Etherbrücke in eine auf -78°C gekühlte Lösung von 2.09 g (3.72 mmol) 1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadienylarsendiiodid in 50 ml Diethylether einkondensiert. Anschließend wurde 1 h bei dieser Temperatur gerührt und über Nacht auftauen gelassen. Die Salze wurden durch Filtration über eine G4-Umkehrfritte entfernt und das Filtrat im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. Es wurden 1.17 g (1.73 mmol, 93 %) $C_{36}H_{64}As_2N_2$ als orangefarbenes Öl erhalten. Aus diesem konnten durch Kristallisation bei Raumtemperatur aus *n*-Pentan hellgelbe, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gewonnen werden.

Smp.: 190 bis 192 $^\circ \text{C}$ (Zersetzung)

CHN-Analyse für $C_{36}H_{64}As_2N_2$ (674.76 g/mol):

	berechnet	gefunden
C:	64.08 %	63.96 %
H:	9.56 %	9.70 %
N:	4.15 %	4.27 %

EI-MS (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Fragment	m/e	rel. Intensität	Fragment
441	23 %	$(i\text{-Pr}_4\text{C}_5\text{H})\text{As}_2(\text{NMe})_2^+$	208	21 %	AsNMe_2^+
337	1 %	$(i\text{-Pr}_4\text{C}_5\text{H})\text{AsNMe}^+$	107	100 %	$\text{C}_8\text{H}_{11}^+$
233	13 %	$(i\text{-Pr}_4\text{C}_5\text{H})^+$			

Isomer 1: Ring-H-Atom in vinylischer Stellung.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6);

1.02 ppm (mind. 8 d, nicht aufgelöst, 48 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.73 ppm (m, 4 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.06 ppm (m, 4 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.74 ppm (s, 6 H, NCH_3), 6.11 ppm (s, 2 H, cyCH (vinyl.))

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6)

23.6 ppm ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.9 ppm ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 27.4 ppm ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 27.8 ppm ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 33.8 ppm (NCH_3), 110.8 ppm ($\text{cyC}(i\text{-Pr})$), 128.0 ppm (cyCH), 144.1 ppm ($\text{cyC}(i\text{-Pr})$)

Isomer 2: Ring-H-Atom in allylischer Stellung.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Toluol- d_8)

1.09 ppm (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 24 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.28 ppm (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 24 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.90 ppm (m, 4 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.99 ppm (m, 4 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.19 ppm (s, 6 H, NCH_3), 3.04 ppm (s, 2 H, cyCH (allyl.))

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, Toluol- d_8 , -10 °C)

20.1 ppm ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 20.3 ppm ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 20.4 ppm ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 20.7 ppm ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 20.6 ppm ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.9 ppm ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 35.1 ppm (NCH_3), 59.4 ppm (cyCH (sp^3)), 124.2 ppm ($\text{cyC}(i\text{-Pr})$), 143.3 ppm ($\text{cyC}(i\text{-Pr})$)

4. Zusammenfassung und Ausblick

Über die Wahl der *t*-Butylarsenverbindungen ist es gelungen, Darstellungsverfahren zu entwickeln bzw. zu optimieren, die anschließend zur Darstellung analoger Cyclopentadienylarsenverbindungen geeignet waren. Dabei konnte in Form von 1,2-Di-*t*-butyl-1,2-diiododiar-san zum ersten mal ein Dialkyldihalogenidiarsan als stabiles Zwischenprodukt der Reduktion von Alkylarsendihalogeniden zu Tetraalkyltetraarsetanen isoliert und spektroskopisch sowie röntgenographisch charakterisiert werden.

In diesem Zusammenhang wurden auch Verfahren erarbeitet, mit denen Tetraalkyltetraarsetane als Beispiele für kleine, zyklische Arsenverbindungen leicht zugänglich sind.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit bestand darin, verschiedene Cyclopentadienylarsendihalogenide zu synthetisieren. Die Verbindungen sollten chemisch und anhand von Röntgenstrukturuntersuchungen analysiert werden. Hierzu wurden unter Verwendung von Tetramethylcyclopentadienyl-, Pentamethylcyclopentadienyl- und Tetraisopropylcyclopentadienylliganden Verbindungen dargestellt, die verschiedene Halogensubstituenten am Arsenatom tragen. Trotz der in jedem Fall auftretenden Stabilisierung durch den Cyclopentadienylliganden, unterscheiden sich die Verbindungen in Bezug auf ihre Stabilität erheblich. Die Iodide reagierten in allen Fällen besonders sensibel auf Licht-, Luft-, Temperatur- und Feuchtigkeitseinwirkungen. Im Fall von Tetramethylcyclopentadienylarsendiiodid erfolgt selbst unter Licht-, Luft- und Feuchtigkeitsschluß im Tiefkühlschrank bei -35 °C eine langsame Zersetzung. Die Bromide erwiesen sich in allen Fällen als die stabilsten Verbindungen. In kristalliner Form sind sie sogar noch besser handhabbar als die analogen Dichloride.

Die Strukturuntersuchungen zeigten in allen Fällen π -Wechselwirkungen zwischen dem Cyclopentadienylliganden und dem Arsenatom. Es wurden mehrere Erklärungsansätze für diese π -Wechselwirkungen diskutiert, die mit "klassischen" Modellen nicht hinreichend zu erklären sind. Eine "negative Hyperkonjugation" zwischen Orbitalen des Liganden und denen des Arsenatoms stellt eine plausible Erklärung dar, die durch erste Berechnungen teilweise belegt werden konnte. In Zukunft werden weitere Berechnungen sicherlich Ergebnisse liefern, die die experimentellen Befunde besser erklären können.

Die Beschreibung der Wechselwirkung als eine pseudo- η^2 - oder pseudo- η^3 -Koordination trägt der Beobachtung lokalisierter Einfach- und Doppelbindungen im Fünfring der Cyclopentadienylliganden Rechnung. In keinem Fall konnte ein vollständig delokalisiertes π -System beobachtet werden, das eine "klassische" Beschreibung über ein η^5 -, η^3 - oder η^2 -Bindungsmodell ermöglichen würde.

Ein anderer Erklärungsansatz über die Beteiligung von d-Orbitalen scheitert im Fall von Arsencyclopentadienylverbindungen an der relativ hohen energetischen Lage dieser Orbitale. Eine deutliche Beteiligung an den Molekülorbitalen ist deshalb unwahrscheinlich.

Bei den schweren Homologen des Arsens werden ähnliche π -Wechselwirkungen beobachtet. Bei ihnen ist eine Beteiligung der d-Orbitale durch die geringeren Orbitalenergieunterschiede und höheren Polarisierbarkeiten nicht auszuschließen. Zusätzlich sind bei diesen Elementen ionische Bindungsanteile zu berücksichtigen.

Ein weiterer Beleg für die angestellten Überlegungen läßt sich aus einem Vergleich von As-X-Bindungslängen und X-As-X-Bindungswinkeln in diesen Verbindungen mit denen in den jeweiligen Arsentrihalogeniden ableiten. Es zeigt sich in den Cyclopentadienylverbindungen eine erhebliche Verlängerung der As-X-Bindungen und eine Verkleinerung des (X-As-X)-Bindungswinkels am Arsenatom.

Die Verbindungen stellen potentielle Edukte zur Darstellung von kationischen Arsenverbindungen dar. Durch Reaktion mit Lewis-Säuren können Halogenidionen abstrahiert und die Verbindungen in die kationische Form überführt werden. In dieser sind erheblich stärkere π -Wechselwirkungen zwischen dem Cyclopentadienylliganden und dem Arsenatom zu erwarten, die zu ungewöhnlichen Koordinationen am Arsenatom führen können.

In einem weiteren Teil dieser Arbeit konnten die dargestellten Cyclopentadienylarsendibromide und -iodide erfolgreich zur Synthese von 1,2-Dicyclopentadienyl-1,2-dihalogendiarsanen eingesetzt werden. Die Synthesen unter Verwendung der analogen Dichlorverbindungen verliefen zwar teilweise erfolgreich, doch konnten von den Produkten keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle gewonnen werden. Die dargestellten Verbindungen sind wertvolle Ausgangsmaterialien zur Synthese von asymmetrisch substituierten Diarsanen und zum Aufbau von Hauptgruppenelementclusterverbindungen. Sie treten in zwei diastereomeren

Formen auf, von denen eine bevorzugt gebildet wird. Inwieweit die Art des Halogensubstituenten und des Cyclopentadienylliganden einen Einfluß auf die Bildung der *meso*- oder *rac*-Form ausübt, muß durch zukünftige Experimente und theoretische Berechnungen geklärt werden.

Die Überprüfung der Übertragbarkeit der Ergebnisse auf die Synthese analoger Phosphor-, Antimon- und Bismutverbindungen wird eine weitere interessante Aufgabe darstellen. Erste positive Ergebnisse wurden bereits von Jutzi veröffentlicht, der die Struktur von 1,2-Diodo-1,2-bis(pentamethylcyclopentadienyl)diphosphan anhand einer Röntgenstrukturanalyse bestimmen konnte¹⁶⁹.

In den 1,2-Dicyclopentadienyl-1,2-dihalogenarsanen wurden ähnliche π -Wechselwirkungen zwischen den Cyclopentadienylliganden und den Arsenatomen beobachtet. Zusätzlich wurde im Fall von $(Cp^*AsBr)_2$ eine interessante, η^5 -ähnliche Wechselwirkung mit dem Cyclopentadienylliganden des benachbarten As-Atoms festgestellt. Theoretische Berechnungen müssen noch zeigen, wie diese Wechselwirkung durch ein geeignetes Molekülorbitalmodell zu erklären ist.

Im letzten Teil der Arbeit wurden Diazadiarsetanverbindungen synthetisiert. Es konnte nachgewiesen werden, daß abhängig vom Alkylsubstituenten des eingesetzten Amins unterschiedlich hoch aggregierte Arsen-Stickstoff-Heterozyklen dargestellt werden können. Die Reaktionen sind zum einen aus mechanistischen Erwägungen von Interesse, da als Zwischenstufe eine Arseniminverbindung postuliert wird, die analog zu den im Zusammenhang mit den *t*-Butylarsenverbindungen besprochenen Diarsenen zu polyzyklischen Verbindungen oligomerisiert.

Die Diazadiarsetane sind aber auch als Reagenzien nützlich. Sie bieten über die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome die Möglichkeit zu weiteren Koordinationen in Form von Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen. Ihre leichte Zugänglichkeit sollte sie zu attraktiven Komplexliganden für die Übergangsmetallchemie machen, in denen sowohl die Cyclopentadienylliganden als auch die Stickstoffatome koordinativ wirksam sein können.

¹⁶⁹ H.-G. Stammer, P. Jutzi, B. Neumann und N. Brusdeilins, *Acta Cryst., C (Cr. Str. Comm.)*, **51** (1995), 1139.

5. Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Dezember 1994 bis Juli 1997 im Arbeitskreis von Prof. Dr. J. Lorberth, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg.

Dem Arbeitsgruppenleiter, Herrn Prof. Dr. J. Lorberth, danke ich für die interessante Aufgabenstellung und für seine Hilfsbereitschaft bei der Lösung von auftretenden Problemen. Außerdem möchte ich ihm für die große Freiheit danken, die mir bei der Durchführung der Arbeiten gewährt wurde.

Mein besonderer Dank gilt den Kollegen des Arbeitskreises Dr. E. V. Avtomonov, Dr. J. Bauer, Dr. R. Becker, H. Donath, Dr. X.-W. Li, Dr. M. Müller und D. Stingel sowie den assoziierten Arbeitskreismitgliedern Dr. A. Greiling und Dr. A. Salzman für die vielen Hilfen und Anregungen und das angenehme Arbeitsklima.

Den Herren Prof. Dr. W. Massa, Dr. K. Harms und Frau S. Wocadlo sowie allen anderen Mitarbeitern der Röntgenstrukturabteilung und der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Massa bin ich für die Einführung in die Methode der Röntgenstrukturanalyse sowie tatkräftige Hilfe bei der Lösung von Problemen zu tiefem Dank verpflichtet.

Weiterhin danke ich allen Assistenten im Anorganisch-Chemischen-Grundpraktikum für die gute Zusammenarbeit.

Für die vielen erbrachten Leistungen möchte ich außerdem allen Vertiefungspraktikanten des Anorganischen Fortgeschrittenenpraktikums danken, mit denen zusammenzuarbeiten ich das Vergnügen hatte.

Den Leitern und Mitarbeitern der massenspektrometrischen Abteilung (Dr. K. Steinbach, R. Kirchner und K. Wittkamp) und der Routineanalytik (Dr. J. Knecht, G. Kutsch und Frau T. Hüttl) danke ich für die große Anzahl der durchgeführten Analysen.

Ein besonderer Dank ist der Abteilung für Kernresonanzspektroskopie (Prof. Dr. S. Berger, A. Mbonimana, G. Häde, T. Fäcke und allen übrigen Mitarbeitern des Arbeitskreises) auszusprechen. Besonders ist dabei die große Geduld bei der Lösung NMR-spezifischer Problemstellungen zu würdigen.

Weiterhin danke ich dem Personal der zentralen Serviceeinrichtungen des Fachbereichs für zahlreiche erbrachte Leistungen, die die Durchführung dieser Arbeit überhaupt erst ermöglichten. Hierbei sind vor allem die Mitarbeiter der Glastechnischen Werkstatt Herr K. Stutz und Herr J. Peilstöcker sowie der Leiter der Feinmechanischen Werkstatt Herr K. Biehler hervorzuheben.

6. Anhang: Tabellen zu den Kristallstrukturbestimmungen

6.1 Tabellen zur Strukturbestimmung von (*t*-BuAsI)₂

Kristalldaten:

Habitus, Farbe, Abmessungen	Bruchstück, rot, 0.35 * 0.20 * 0.20 mm
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$, $Z = 1$
Gitterkonstanten	$a = 637.1(1)$ pm, $\alpha = 95.499^\circ(14)$ $b = 724.2(1)$ pm, $\beta = 105.306^\circ(16)$ $c = 814.2(2)$ pm, $\gamma = 94.089^\circ(11)$
Zellvolumen	$358.8(1) * 10^{-30}$ m ³
Zellbestimmung	25 Reflexe, 18 bis $26^\circ \theta$
Summenformel, Molmasse	C ₈ H ₁₈ As ₂ I ₂ , 517.86 g/mol
F(000)	238
Röntgendichte (berechnet)	2.396 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	8.919 mm ⁻¹

Datensammlung:

Diffraktometertyp	Enraf-Nonius CAD4
Wellenlänge	Mo-K α (71.073 pm)
Meßtemperatur	223(2) K
Gemessener θ-Bereich	2.8 bis $26.3^\circ \theta$
Indexbereich	$-7 \leq h \leq 7$, $-9 \leq k \leq 0$, $-10 \leq l \leq 10$
Meßzeit pro Reflex	max. 30 s
Scanmodus, Scanwinkel	ω -Scans, $(1.22 + 0.48 \text{ tg}\theta)^\circ$
Kontrollreflexe, Int.-Abfall	2 Refl. alle 120 Min., 17 % Intensitätsverlust
Meßsoftware	CAD4 EXPRESS
Zellverfeinerung	CAD4 EXPRESS
Datenreduktion	XCAD4 (Harms, 1997)

Auswertung:

Anzahl gemessener Reflexe	1560
symmetrieunabhängige	1442 [$R_{\text{int}} = 0.0265$]
beobachtete	1361 [$I > 2\sigma(I)$]
verwendete	1442
Extinktionskoeffizient	0.064(5)
$F_c^* = F_c k [(1 + 0.001 X F_c^2 \lambda^3) / \sin 2\theta]^{-1/4}$	k = allgemeiner Skalierungsfaktor
Absorptionskorrektur	semiempirisch, Ψ -Scans
Max. und min. Transmission	0.331 und 0.120
Größtes e-Max. und -Min.	1.201 und $-1.285 \cdot 10^{30} \text{ e/m}^3$
Lösungsweg	Schweratommethode und Differenzfouriersynthesen
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix-Verfeinerung an F^2
Behandlung der H-Atome	Atomlagen aus Differenzfouriersynthesen, Verfeinerung der Wasserstoffatomkoordinaten mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren
Benutzte Programme	SHELXL-96 (Sheldrick, 1996) SHELXS-96 (Sheldrick, 1996)
Daten / Parameter	1442 / 84
Gewichtungsschema	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0689P)^2 + 1.1369P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Goodness-of-fit an F^2	1.180
R-Wert (sämtliche Daten, an F^2)	$wR_2 = 0.1151$
Konventioneller R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0.0420$

Tabelle 6.1.A: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\cdot 10^{-20} \text{ m}^2$) für (*t*-C₄H₉AsI)₂. **U(eq)** wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
I(1)	0.17511(7)	0.25926(6)	0.09591(6)	0.0464(3)
As(1)	0.51186(9)	0.33057(8)	-0.01728(7)	0.0301(3)
C(1)	0.3694(10)	0.2627(9)	-0.2706(7)	0.0336(12)
C(2)	0.5576(13)	0.2654(13)	-0.3526(11)	0.0514(18)
C(3)	0.2022(14)	0.3903(12)	-0.3501(9)	0.0467(16)
C(4)	0.2587(14)	0.0624(10)	-0.2959(11)	0.0505(17)

Tabelle 6.1.B: Bindungslängen [pm] für (*t*-C₄H₉AsI)₂.

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungslänge
I(1)-As(1)	258.8(1)	C(1)-C(3)	151.6(9)
As(1)-C(1)	201.8(6)	C(1)-C(2)	151.8(10)
As(1)-As(1)#1	246.3(1)	C(1)-C(4)	153.8(9)

Symmetrietransformationen für äquivalente Atome: #1 -x+1,-y+1,-z

Tabelle 6.1.C: Bindungswinkel [°] für (*t*-C₄H₉AsI)₂.

Bindung	Bindungswinkel	Bindung	Bindungswinkel
C(1)-As(1)-As(1)#1	101.76(18)	C(2)-C(1)-C(4)	109.1(6)
C(1)-As(1)-I(1)	98.96(18)	C(3)-C(1)-As(1)	114.9(4)
As(1)#1-As(1)-I(1)	92.88(3)	C(2)-C(1)-As(1)	104.9(5)
C(3)-C(1)-C(2)	111.0(6)	C(4)-C(1)-As(1)	107.4(5)
C(3)-C(1)-C(4)	109.3(6)		

Tabelle 6.1.D: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\cdot 10^{-20} \text{ m}^2$) für (*t*-C₄H₉AsI)₂. Der anisotrope Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
I(1)	0.0500(4)	0.0459(4)	0.0479(4)	0.0055(2)	0.0251(2)	-0.0092(2)
As(1)	0.0304(4)	0.0296(4)	0.0304(4)	0.0077(2)	0.0068(2)	0.0041(2)
C(1)	0.039(3)	0.034(3)	0.026(3)	0.002(2)	0.008(2)	0.004(2)
C(2)	0.051(4)	0.060(5)	0.045(4)	-0.007(3)	0.022(3)	0.001(3)
C(3)	0.053(4)	0.052(4)	0.032(3)	0.007(3)	0.003(3)	0.017(3)
C(4)	0.060(5)	0.034(3)	0.051(4)	-0.003(3)	0.011(4)	-0.006(3)

Tabelle 6.1.E: H-Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\cdot 10^{-20} \text{ m}^2$) für (*t*-C₄H₉AsI)₂.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(21)	0.480(15)	0.227(12)	-0.489(12)	0.056(8)
H(22)	0.606(15)	0.394(14)	-0.339(12)	0.056(8)
H(23)	0.695(15)	0.196(12)	-0.280(12)	0.056(8)
H(31)	0.112(15)	0.353(13)	-0.472(13)	0.056(8)
H(32)	0.088(16)	0.374(13)	-0.294(12)	0.056(8)
H(33)	0.264(16)	0.493(14)	-0.361(12)	0.056(8)
H(41)	0.230(15)	0.016(12)	-0.421(12)	0.056(8)
H(42)	0.351(15)	-0.041(13)	-0.225(11)	0.056(8)
H(43)	0.153(15)	0.059(13)	-0.223(12)	0.056(8)

6.2 Tabellen zur Strukturbestimmung von (t-BuAs)₄ (I)

Kristalldaten:

Habitus, Farbe	Prisma, gelb
Abmessungen	0.24 x 0.21 x 0.17 mm
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /c, Z = 4
Gitterkonstanten	a = 957.3 (1) pm b = 1395.4 (2) pm, β = 96.08° (1) c = 1697.5 (2) pm
Zellvolumen	2254.8 (5) × 10 ⁻³⁰ m ³
Zellbestimmung	38 Reflexe 10 bis 25 ° θ
Summenformel, Molmasse	C ₁₆ H ₃₆ As ₄ , 528.13 g/mol
F(000)	1056
Röntgendichte (berechnet)	1.556 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	5.870 mm ⁻¹

Datensammlung:

Diffraktometertyp	Siemens P4
Wellenlänge	Mo-Kα (71.073 pm)
Meßtemperatur	223(2) K
Gemessener θ-Bereich	2.1 bis 25.5 °
Indexbereich	-1 ≤ h ≤ 10, -1 ≤ k ≤ 16, -20 ≤ l ≤ 20
Meßzeit pro Reflex	Max. 60 s
Scanmodus	ω-Scans
Scanwinkel	1 °
Kontrollreflexe	3 Refl. alle 197 Reflexe
Meßsoftware	XSCANS (Siemens)
Zellverfeinerung	XSCANS (Siemens)
Datenreduktion	XSCANS (Siemens)

Auswertung:

Anzahl gemessener Reflexe	4935
symmetrieunabhängige	3793 [$R_{\text{int}} = 0.0412$]
beobachtete	2384 [$I > 2\sigma(I)$]
verwendete	3793
Extinktionskoeffizient	0.00022(6)
$F_c^* = F_c k [(1 + 0.001 X F_c^2 \lambda^3) / \sin 2\theta]^{-1/4}$	k = allgemeiner Skalierungsfaktor
Absorptionskorrektur	empirisch, DIFABS
Max. und min. Transmission	0.997 und 0.584
Größtes e-Max. und -Min.	0.489 und $-0.479 \times 10^{30} \text{ e/m}^3$
Lösungsweg	Schweratommethode und Differenzfouriersynthesen
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix-Verfeinerung an F^2
Behandlung der H-Atome	berechnet; isotrope Temperaturfaktoren der t-Butylgruppen gemeinsam verfeinert
Benutzte Programme	SHELXS-96 (Sheldrick, 1996) SHELXL-96 (Sheldrick, 1996)
Daten / Parameter	3793 / 198
Gewichtungsschema	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.016P)^2 + 0.0P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Goodness-of-fit an F^2	0.942
R-Wert (sämtliche Daten, an F^2)	$wR_2 = 0.0796$
Konventioneller R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	R = 0.0439

Tabelle 6.2.A: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\cdot 10^{-20} \text{ m}^2$) für (*t*-C₄H₉As)₄. **U(eq)** wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
As(1)	0.03851(7)	0.09493(5)	0.24769(4)	0.03632(19)
C(1)	-0.1631(7)	0.0495(5)	0.2240(4)	0.0448(17)
As(2)	0.12069(7)	0.07560(5)	0.11709(4)	0.03555(19)
C(2)	0.2101(7)	0.2051(5)	0.1035(4)	0.0454(18)
As(3)	0.31811(7)	-0.01272(5)	0.18509(3)	0.03555(19)
C(3)	0.3164(7)	-0.1317(5)	0.1182(3)	0.0397(17)
As(4)	0.15805(7)	-0.05648(5)	0.28247(3)	0.03456(19)
C(4)	0.2748(7)	-0.0192(5)	0.3846(3)	0.0463(18)
C(11)	-0.2366(7)	0.1343(5)	0.1801(4)	0.058(2)
C(12)	-0.1811(7)	-0.0410(5)	0.1762(4)	0.057(2)
C(13)	-0.2168(7)	0.0373(6)	0.3043(4)	0.068(2)
C(21)	0.3028(7)	0.2407(5)	0.1749(4)	0.062(2)
C(22)	0.0895(8)	0.2751(5)	0.0839(4)	0.067(2)
C(23)	0.2960(9)	0.1938(6)	0.0341(4)	0.087(3)
C(31)	0.1720(7)	-0.1775(5)	0.1007(4)	0.054(2)
C(32)	0.4191(7)	-0.2015(5)	0.1611(4)	0.054(2)
C(33)	0.3714(8)	-0.1003(5)	0.0408(4)	0.070(2)
C(41)	0.3509(8)	0.0754(6)	0.3803(4)	0.068(2)
C(42)	0.1766(8)	-0.0165(6)	0.4484(3)	0.078(3)
C(43)	0.3806(9)	-0.0995(6)	0.4002(4)	0.096(3)

Table 6.2.B: Bindungslängen [pm] für (*t*-C₄H₉As)₄.

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungslänge
As(1)-C(1)	203.1(6)	C(2)-C(22)	152.2(9)
As(1)-As(2)	244.5(1)	As(3)-C(3)	201.1(6)
As(1)-As(4)	244.5(1)	As(3)-As(4)	244.7(1)
C(1)-C(12)	150.1(9)	C(3)-C(32)	151.4(8)
C(1)-C(13)	151.7(8)	C(3)-C(31)	152.3(8)
C(1)-C(11)	152.9(9)	C(3)-C(33)	153.1(8)
As(2)-C(2)	202.3(7)	As(4)-C(4)	202.9(6)
As(2)-As(3)	244.1(1)	C(4)-C(42)	150.7(8)
C(2)-C(21)	150.8(8)	C(4)-C(41)	151.3(9)
C(2)-C(23)	151.5(8)	C(4)-C(43)	151.6(10)

Table 6.2.C: Bindungswinkel [°] für (*t*-C₄H₉As)₄.

Bindung	Bindungswinkel	Bindung	Bindungswinkel
C(1)-As(1)-As(2)	100.17(18)	C(3)-As(3)-As(2)	100.97(18)
C(1)-As(1)-As(4)	100.9(2)	C(3)-As(3)-As(4)	101.96(18)
As(2)-As(1)-As(4)	86.35(3)	As(2)-As(3)-As(4)	86.37(3)
C(12)-C(1)-C(13)	111.2(6)	C(32)-C(3)-C(31)	110.7(5)
C(12)-C(1)-C(11)	111.5(5)	C(32)-C(3)-C(33)	109.4(5)
C(13)-C(1)-C(11)	110.0(6)	C(31)-C(3)-C(33)	110.0(5)
C(12)-C(1)-As(1)	114.9(5)	C(32)-C(3)-As(3)	107.0(4)
C(13)-C(1)-As(1)	105.2(4)	C(31)-C(3)-As(3)	114.1(4)
C(11)-C(1)-As(1)	103.5(4)	C(33)-C(3)-As(3)	105.4(4)
C(2)-As(2)-As(3)	100.9(2)	C(4)-As(4)-As(1)	100.7(2)
C(2)-As(2)-As(1)	100.68(18)	C(4)-As(4)-As(3)	100.72(19)
As(3)-As(2)-As(1)	86.23(3)	As(1)-As(4)-As(3)	86.09(3)
C(21)-C(2)-C(23)	109.7(6)	C(42)-C(4)-C(41)	110.6(6)
C(21)-C(2)-C(22)	109.5(6)	C(42)-C(4)-C(43)	110.5(6)

Bindung	Bindungswinkel	Bindung	Bindungswinkel
C(23)-C(2)-C(22)	111.0(6)	C(41)-C(4)-C(43)	109.7(6)
C(23)-C(2)-C(22)	111.0(6)	C(41)-C(4)-C(43)	109.7(6)
C(21)-C(2)-As(2)	115.0(5)	C(42)-C(4)-As(4)	107.0(4)
C(23)-C(2)-As(2)	105.5(5)	C(41)-C(4)-As(4)	114.0(4)
C(22)-C(2)-As(2)	106.1(4)	C(43)-C(4)-As(4)	104.9(4)

Tabelle 6.2.D: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\cdot 10^{-20} \text{ m}^2$) für (*t*-C₄H₉As)₄. Der anisotrope Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2[\mathbf{h}^2\mathbf{a}^2\mathbf{U}_{11} + \dots + 2\mathbf{hka}\cdot\mathbf{b}\cdot\mathbf{U}_{12}]$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
As(1)	0.0325(4)	0.0371(4)	0.0400(4)	-0.0057(3)	0.0066(3)	-0.0008(3)
C(1)	0.035(4)	0.044(4)	0.056(4)	-0.007(4)	0.008(3)	-0.002(4)
As(2)	0.0360(4)	0.0351(4)	0.0351(3)	-0.0013(3)	0.0017(3)	-0.0007(3)
C(2)	0.051(5)	0.038(4)	0.049(4)	-0.002(3)	0.013(4)	-0.003(4)
As(3)	0.0300(4)	0.0412(4)	0.0357(3)	-0.0027(3)	0.0043(3)	-0.0005(3)
C(3)	0.044(4)	0.045(4)	0.032(3)	-0.006(3)	0.014(3)	0.005(4)
As(4)	0.0342(4)	0.0393(4)	0.0299(3)	-0.0029(3)	0.0024(3)	-0.0015(3)
C(4)	0.049(4)	0.056(5)	0.032(3)	-0.005(3)	-0.009(3)	-0.005(4)
C(11)	0.031(4)	0.066(5)	0.078(5)	0.009(4)	0.008(4)	0.005(4)
C(12)	0.034(4)	0.061(5)	0.076(5)	-0.005(4)	0.008(4)	-0.008(4)
C(13)	0.045(4)	0.089(7)	0.073(5)	0.007(5)	0.019(4)	-0.001(5)
C(21)	0.048(5)	0.043(5)	0.095(6)	0.005(4)	0.007(4)	-0.014(4)
C(22)	0.080(6)	0.040(5)	0.076(5)	0.012(4)	-0.008(5)	0.004(5)
C(23)	0.126(8)	0.062(6)	0.084(6)	0.002(5)	0.054(6)	-0.011(6)
C(31)	0.056(5)	0.043(4)	0.060(5)	-0.020(4)	-0.013(4)	0.013(4)
C(32)	0.058(5)	0.042(4)	0.062(4)	0.009(4)	0.002(4)	0.011(4)
C(33)	0.097(7)	0.067(5)	0.049(4)	-0.013(4)	0.017(5)	0.024(5)
C(41)	0.060(5)	0.094(7)	0.047(4)	-0.015(4)	-0.011(4)	-0.022(5)
C(42)	0.085(6)	0.119(8)	0.034(4)	-0.015(5)	0.019(4)	-0.018(6)
C(43)	0.117(8)	0.091(7)	0.069(6)	-0.022(5)	-0.048(6)	0.038(7)

6.3 Tabellen zur Strukturbestimmung von (t-BuAs)₄ (II)

Kristalldaten:

Habitus, Farbe	Prisma, gelb
Abmessungen	0.30 x 0.25 x 0.20 mm
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /c, Z = 4
Gitterkonstanten	a = 960.3 (1) pm b = 1406.1 (2) pm, β = 96.092 °(7) c = 1703.8 (2) pm
Zellvolumen	2254.8 (5) × 10 ⁻³⁰ m ³
Zellbestimmung	23 Reflexe 9 bis 22 ° θ
Summenformel, Molmasse	C ₁₆ H ₃₆ As ₄ , 528.13 g/mol
F(000)	1056
Röntgendichte (berechnet)	1.533 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	5.785 mm ⁻¹

Datensammlung:

Diffraktometertyp	Enraf-Nonius CAD4
Wellenlänge	Mo-Kα (71.073 pm)
Meßtemperatur	293(2) K
Gemessener θ-Bereich	2.4 bis 26.3 °
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11, -17 ≤ k ≤ 0, -21 ≤ l ≤ 0
Meßzeit pro Reflex	Max. 30 s
Scanmodus	ω-Scan
Scanwinkel	(0.86 + 0.71 tgθ)°
Kontrollreflexe, Int.-Abfall	3 Refl., alle 60 min., 17 % Intensitätsverlust
Meßsoftware	CAD4 EXPRESS
Zellverfeinerung	CAD4 EXPRESS
Datenreduktion	XCAD4 (Harms, 1997)

Auswertung:

Anzahl gemessener Reflexe	4775
symmetrieunabhängige	4616 [$R_{\text{int}} = 0.0614$]
beobachtete	2511 [$I > 2\sigma(I)$]
verwendete	4616
Extinktionskoeffizient	0.00035(3)
$F_c^* = F_c k [(1 + 0.001 X F_c^2 \lambda^3) / \sin 2\theta]^{-1/4}$	k = allgemeiner Skalierungsfaktor
Absorptionskorrektur	semiempirisch, Ψ -Scans
Max. und min. Transmission	0.180 und 0.147
Größtes e-Max. und -Min.	0.665 und $-0.573 \times 10^{30} \text{ e/m}^3$
Lösungsweg	Schweratommethode und Differenzfouriersynthesen
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix-Verfeinerung an F^2
Behandlung der H-Atome	berechnet; Wasserstoffatomlagen nach dem Reitermodell verfeinert
Benutzte Programme	SHELXS-96 (Sheldrick, 1996) SHELXL-96 (Sheldrick, 1996)
Daten / Parameter	4616 / 194
Gewichtungsschema	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0552P)^2 + 0.0P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Goodness-of-fit an F^2	1.011
R-Wert (sämtliche Daten, an F^2)	$wR_2 = 0.1282$
Konventioneller R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0.0590$

Tabelle 6.3.A: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\cdot 10^{-20} \text{ m}^2$) für $(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{As})_4$. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
As(1)	0.34006(8)	0.44463(6)	0.21753(5)	0.0499(3)
C(1)	0.2228(9)	0.4807(7)	0.1165(5)	0.068(2)
As(2)	0.46003(8)	0.59451(6)	0.25220(5)	0.0537(3)
C(2)	0.6603(8)	0.5506(6)	0.2740(5)	0.064(2)
As(3)	0.37993(9)	0.57500(6)	0.38256(5)	0.0510(3)
C(3)	0.2886(9)	0.7031(6)	0.3983(5)	0.061(2)
As(4)	0.18199(8)	0.48801(6)	0.31523(5)	0.0512(3)
C(4)	0.1836(9)	0.3695(6)	0.3816(5)	0.056(2)
C(11)	0.1456(11)	0.5748(7)	0.1202(6)	0.097(4)
C(12)	0.3204(12)	0.4855(8)	0.0531(5)	0.105(4)
C(13)	0.1177(13)	0.4004(9)	0.1017(6)	0.129(5)
C(21)	0.7122(10)	0.5378(8)	0.1943(6)	0.101(4)
C(22)	0.7368(9)	0.6326(7)	0.3177(6)	0.092(3)
C(23)	0.6775(9)	0.4600(7)	0.3218(6)	0.085(3)
C(31)	0.1997(10)	0.7386(6)	0.3268(6)	0.092(3)
C(32)	0.4129(10)	0.7723(6)	0.4163(6)	0.095(3)
C(33)	0.2058(13)	0.6920(7)	0.4659(7)	0.120(4)
C(41)	0.3261(9)	0.3245(6)	0.3989(5)	0.078(3)
C(42)	0.1297(12)	0.4017(7)	0.4578(5)	0.098(4)
C(43)	0.0801(9)	0.3012(6)	0.3378(6)	0.082(3)

Tabelle 6.3.B: Bindungslängen [pm] für (*t*-C₄H₉As)₄.

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungslänge
As(1)-C(1)	201.9(8)	C(2)-C(22)	151.9(12)
As(1)-As(2)	244.4(1)	As(3)-C(3)	203.3(8)
As(1)-As(4)	244.6(1)	As(3)-As(4)	244.2(1)
C(1)-C(12)	150.4(12)	C(3)-C(33)	147.5(11)
C(1)-C(13)	151.9(13)	C(3)-C(31)	149.9(11)
C(1)-C(11)	152.1(12)	C(3)-C(32)	154.6(12)
As(2)-C(2)	201.6(8)	As(4)-C(4)	201.2(8)
As(2)-As(3)	244.2(1)	C(4)-C(41)	150.8(11)
C(2)-C(21)	150.6(12)	C(4)-C(42)	151.8(11)
C(2)-C(23)	151.1(12)	C(4)-C(43)	151.9(11)

Tabelle 6.3.C: Bindungswinkel [°] für (*t*-C₄H₉As)₄.

Bindung	Bindungswinkel	Bindung	Bindungswinkel
C(1)-As(1)-As(2)	101.2(3)	C(3)-As(3)-As(4)	100.4(3)
C(1)-As(1)-As(4)	100.8(3)	C(3)-As(3)-As(2)	101.7(2)
As(2)-As(1)-As(4)	86.05(4)	As(4)-As(3)-As(2)	86.19(4)
C(12)-C(1)-C(13)	111.5(9)	C(33)-C(3)-C(31)	111.2(8)
C(12)-C(1)-C(11)	109.6(8)	C(33)-C(3)-C(32)	112.4(8)
C(13)-C(1)-C(11)	109.6(9)	C(31)-C(3)-C(32)	108.2(8)
C(12)-C(1)-As(1)	106.8(6)	C(33)-C(3)-As(3)	106.6(6)
C(13)-C(1)-As(1)	104.8(6)	C(31)-C(3)-As(3)	113.9(6)
C(11)-C(1)-As(1)	114.4(6)	C(32)-C(3)-As(3)	104.4(6)
C(2)-As(2)-As(3)	100.6(3)	C(4)-As(4)-As(3)	101.0(2)
C(2)-As(2)-As(1)	101.3(3)	C(4)-As(4)-As(1)	102.0(2)
As(3)-As(2)-As(1)	86.39(4)	As(3)-As(4)-As(1)	86.35(4)
C(21)-C(2)-C(23)	110.9(8)	C(41)-C(4)-C(42)	110.0(8)
C(21)-C(2)-C(22)	110.0(8)	C(41)-C(4)-C(43)	111.3(7)

Bindung	Bindungswinkel	Bindung	Bindungswinkel
C(23)-C(2)-C(22)	110.9(8)	C(42)-C(4)-C(43)	110.1(7)
C(21)-C(2)-As(2)	105.7(6)	(41)-C(4)-As(4)	114.2(5)
C(23)-C(2)-As(2)	113.9(6)	C(42)-C(4)-As(4)	104.6(6)
C(22)-C(2)-As(2)	105.1(6)	C(43)-C(4)-As(4)	106.4(6)

Tabelle 6.3.D: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\cdot 10^{-20} \text{ m}^2$) für (*t*-C₄H₉As)₄. Der anisotrope Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2[\mathbf{h}^2\mathbf{a}^2\mathbf{U}_{11} + \dots + 2\mathbf{hka}\mathbf{b}\mathbf{U}_{12}]$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
As(1)	0.0518(5)	0.0519(5)	0.0456(5)	0.0037(4)	0.0038(4)	0.0028(4)
C(1)	0.073(6)	0.080(6)	0.046(5)	0.004(5)	-0.011(5)	-0.007(5)
As(2)	0.0507(5)	0.0514(5)	0.0598(5)	0.0090(4)	0.0101(4)	-0.0001(4)
C(2)	0.037(5)	0.070(6)	0.084(7)	-0.004(5)	0.007(5)	-0.003(4)
As(3)	0.0534(5)	0.0464(5)	0.0528(5)	0.0025(4)	0.0032(4)	0.0010(4)
C(3)	0.064(6)	0.048(5)	0.073(6)	-0.002(5)	0.022(5)	0.004(4)
As(4)	0.0468(5)	0.0536(5)	0.0534(5)	0.0040(4)	0.0059(4)	-0.0011(4)
C(4)	0.058(5)	0.057(5)	0.054(5)	0.006(4)	0.009(4)	-0.012(4)
C(11)	0.097(8)	0.111(9)	0.078(7)	0.022(7)	-0.013(6)	0.031(7)
C(12)	0.129(9)	0.140(10)	0.049(6)	0.011(6)	0.021(6)	0.031(8)
C(13)	0.134(11)	0.133(11)	0.103(9)	0.030(8)	-0.061(8)	-0.051(9)
C(21)	0.073(7)	0.119(9)	0.116(9)	-0.027(7)	0.034(6)	0.008(7)
C(22)	0.058(6)	0.099(8)	0.115(9)	-0.005(7)	-0.006(6)	-0.008(6)
C(23)	0.053(6)	0.086(7)	0.114(8)	0.007(6)	-0.006(6)	0.016(5)
C(31)	0.085(7)	0.060(6)	0.132(10)	-0.006(6)	0.007(7)	0.027(6)
C(32)	0.101(8)	0.048(6)	0.131(10)	-0.014(6)	-0.010(7)	-0.007(6)
C(33)	0.160(11)	0.086(8)	0.131(10)	0.009(7)	0.095(9)	0.026(8)
C(41)	0.081(7)	0.069(6)	0.080(7)	0.035(5)	-0.010(6)	-0.014(5)
C(42)	0.152(11)	0.087(7)	0.062(6)	0.012(6)	0.042(7)	-0.018(7)
C(43)	0.066(6)	0.071(6)	0.110(8)	-0.003(6)	0.014(6)	-0.018(5)

6.4 Tabellen zur Strukturbestimmung von Cp*AsBr₂

Kristalldaten:

Habitus, Farbe	Plättchen, gelb
Abmessungen	0.18 x 0.15 x 0.10 mm
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /c, Z = 4
Gitterkonstanten	a = 1417.3(1) pm b = 860.9(1) pm, β = 91.609(8)° c = 1052.4(1) pm
Zellvolumen	1283.6(2) × 10 ⁻³⁰ m ³
Zellbestimmung	25 Reflexe 8 bis 21 ° θ
Summenformel, Molmasse	C ₁₀ H ₁₅ AsBr ₂ , 369.96 g/mol
F(000)	712
Röntgendichte (berechnet)	1.914 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	8.833 mm ⁻¹

Datensammlung:

Diffraktometertyp	Enraf-Nonius CAD4
Wellenlänge	Mo-Kα (71.073 pm)
Meßtemperatur	223(2) K
Gemessener θ-Bereich	2.8 bis 25.0 °
Indexbereich	0 ≤ h ≤ 15, 0 ≤ k ≤ 9, -12 ≤ l ≤ 11
Meßzeit pro Reflex	max. 30 Sek.
Scanmodus	ω-Scans
Scanwinkel	(0.77 + 0.41 tgθ)°
Kontrollreflexe	3 Refl. alle 120 Min., kein Intensitätsverlust
Meßsoftware	CAD4 EXPRESS
Zellverfeinerung	CAD4 EXPRESS
Datenreduktion	XCAD4 (Harms, 1997)

Auswertung:

Anzahl gemessener Reflexe	2005
symmetrieunabhängige	1920 [$R_{\text{int}} = 0.0226$]
beobachtete	1331 [$I > 2\sigma(I)$]
verwendete	1919
Extinktionskoeffizient	0.0006(4)
$F_c^* = F_c k [(1 + 0.001 X F_c^2 \lambda^3) / \sin 2\theta]^{-1/4}$	k = allgemeiner Skalierungsfaktor
Absorptionskorrektur	semiempirisch aus Ψ -Scans
Max. und min. Transmission	0.303 und 0.205
Größtes e-Max. und -Min.	1.090 und $-0.553 \times 10^{30} \text{ e/m}^3$
Lösungsweg	direkte Methoden und Differenzfouriersynthesen
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix-Verfeinerung an F^2
Behandlung der H-Atome	berechnet; partielle isotrope Verfeinerung
Benutzte Programme	SHELXS-96 (Sheldrick, 1996) SHELXL-96 (Sheldrick, 1996)
Daten / Parameter	1920 / 129
Gewichtungsschema	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0353P)^2 + 11.5412P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Goodness-of-fit an F^2	1.180
R-Wert (sämtliche Daten, an F^2)	$wR_2 = 0.1303$
Konventioneller R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	R = 0.0461

Tabelle 6.4.A: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\times 10^{-20} \text{ m}^2$) für Cp*AsBr₂. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
As(1)	0.23710(8)	0.11748(13)	0.23349(10)	0.0348(3)
Br(1)	0.10221(9)	-0.05114(15)	0.24928(12)	0.0535(4)
Br(2)	0.34583(10)	-0.09235(15)	0.27818(13)	0.0632(5)
C(1)	0.2456(7)	0.1460(11)	0.0408(9)	0.035(3)
C(11)	0.2396(9)	0.0020(13)	-0.0381(11)	0.051(3)
C(2)	0.3344(7)	0.2330(13)	0.0628(10)	0.040(3)
C(21)	0.4316(8)	0.1654(16)	0.0473(15)	0.072(4)
C(3)	0.3120(7)	0.3835(12)	0.0939(10)	0.037(3)
C(31)	0.3806(8)	0.5087(14)	0.1336(12)	0.052(3)
C(4)	0.2108(7)	0.4021(12)	0.0841(9)	0.035(2)
C(41)	0.1614(8)	0.5509(13)	0.1073(11)	0.048(3)
C(5)	0.1705(7)	0.2643(12)	0.0466(9)	0.032(2)
C(51)	0.0696(8)	0.2344(15)	0.0114(11)	0.054(3)

Tabelle 6.4.B: Bindungslängen [pm] für Cp*AsBr₂.

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungslänge
As(1)-C(1)	204.9(10)	C(2)-C(21)	150.8(15)
As(1)-Br(1)	241.0(2)	C(3)-C(4)	144.4(14)
As(1)-Br(2)	241.2(2)	C(3)-C(31)	150.2(15)
C(1)-C(5)	147.5(14)	C(4)-C(5)	137.0(14)
C(1)-C(2)	147.7(14)	C(4)-C(41)	148.3(14)
C(1)-C(11)	149.4(14)	C(5)-C(51)	149.0(14)
C(2)-C(3)	137.6(15)		

Tabelle 6.4.C: Bindungswinkel [°] für Cp*AsBr₂.

Bindung	Bindungswinkel	Bindung	Bindungswinkel
C(1)-As(1)-Br(1)	102.1(3)	C(1)-C(2)-C(21)	124.4(10)
C(1)-As(1)-Br(2)	103.2(3)	C(2)-C(3)-C(4)	108.8(9)
Br(1)-As(1)-Br(2)	92.25(6)	C(2)-C(3)-C(31)	126.1(10)
C(5)-C(1)-C(2)	104.8(8)	C(4)-C(3)-C(31)	125.0(9)
C(5)-C(1)-C(11)	124.5(9)	C(5)-C(4)-C(3)	109.3(9)
C(2)-C(1)-C(11)	122.9(9)	C(5)-C(4)-C(41)	126.9(10)
C(5)-C(1)-As(1)	88.8(6)	C(3)-C(4)-C(41)	123.8(10)
C(2)-C(1)-As(1)	88.8(6)	C(4)-C(5)-C(1)	108.3(9)
C(11)-C(1)-As(1)	116.5(7)	C(4)-C(5)-C(51)	127.6(10)
C(3)-C(2)-C(1)	108.2(9)	C(1)-C(5)-C(51)	124.0(10)
C(3)-C(2)-C(21)	127.4(10)		

Tabelle 6.4.D: Anisotrope Temperaturfaktoren (* 10⁻²⁰ m²) für Cp*AsBr₂. Der anisotrope Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka*b*U_{12}]$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
As(1)	0.0417(7)	0.0297(6)	0.0328(6)	-0.0053(5)	-0.0031(4)	0.0028(5)
Br(1)	0.0616(9)	0.0504(8)	0.0488(7)	-0.0018(6)	0.0074(6)	-0.0165(6)
Br(2)	0.0729(10)	0.0427(8)	0.0727(9)	0.0005(7)	-0.0207(7)	0.0183(7)
C(1)	0.041(6)	0.029(6)	0.034(6)	-0.007(5)	0.008(5)	0.000(5)
C(11)	0.068(8)	0.039(7)	0.047(7)	-0.007(6)	0.006(6)	-0.008(6)
C(2)	0.035(6)	0.039(7)	0.046(6)	-0.004(5)	0.012(5)	-0.003(5)
C(21)	0.035(7)	0.060(9)	0.121(12)	-0.015(9)	0.019(8)	0.010(6)
C(3)	0.037(6)	0.032(6)	0.043(6)	0.000(5)	0.007(5)	-0.002(5)
C(31)	0.046(7)	0.045(7)	0.065(8)	-0.008(6)	0.002(6)	-0.002(6)
C(4)	0.043(7)	0.034(6)	0.028(5)	-0.002(5)	0.005(5)	0.005(5)
C(41)	0.058(8)	0.034(6)	0.051(7)	-0.004(6)	-0.001(6)	0.009(6)
C(5)	0.030(6)	0.033(6)	0.031(5)	0.001(5)	-0.004(4)	0.003(5)
C(51)	0.042(7)	0.058(8)	0.059(8)	0.003(7)	-0.014(6)	-0.003(6)

Tabelle 6.4.E: H-Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\times 10^{-20} \text{ m}^2$) für Cp*AsBr₂.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(111)	0.2956	-0.0607	-0.0223	0.11(3)
H(112)	0.2353	0.0299	-0.1274	0.11(3)
H(113)	0.1841	-0.0569	-0.0159	0.11(3)
H(211)	0.4760	0.2173	0.1048	0.14(4)
H(212)	0.4508	0.1801	-0.0396	0.14(4)
H(213)	0.4305	0.0553	0.0668	0.14(4)
H(311)	0.3588	0.5592	0.2098	0.12(4)
H(312)	0.3850	0.5845	0.0659	0.12(4)
H(313)	0.4422	0.4630	0.1509	0.12(4)
H(411)	0.0942	0.5319	0.1130	0.06(2)
H(412)	0.1725	0.6219	0.0378	0.06(2)
H(413)	0.1852	0.5961	0.1863	0.06(2)
H(511)	0.0312	0.3195	0.0411	0.11(3)
H(512)	0.0495	0.1383	0.0505	0.11(3)
H(513)	0.0624	0.2258	-0.0803	0.11(3)

6.5 Tabellen zur Strukturbestimmung von Cp*AsI₂(I, aus *n*-Pentan)

Kristalldaten:

Habitus, Farbe	Prisma, orange
Abmessungen	0.31 x 0.28 x 0.14 mm
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /n, Z = 4
Gitterkonstanten	a = 867.1(1) pm b = 1475.7(2) pm, β = 107.049(8) ° c = 1126.2(1) pm
Zellvolumen	1377.7(2) × 10 ⁻³⁰ m ³
Zellbestimmung	29 Reflexe 8 bis 12 ° θ
Summenformel, Molmasse	C ₁₀ H ₁₅ AsI ₂ , 463.94 g/mol
F(000)	856
Röntgendichte (berechnet)	2.237 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	6.911 mm ⁻¹

Datensammlung:

Diffraktometertyp	Siemens P4
Wellenlänge	Mo-Kα (71.073 pm)
Meßtemperatur	223(2) K
Gemessener θ-Bereich	2.3 bis 25.0°
Indexbereich	-1 ≤ h ≤ 10, -1 ≤ k ≤ 17, -13 ≤ l ≤ 13
Meßzeit pro Reflex	Max. 40 Sek.
Scanmodus	ω-Scans
Scanwinkel	1 °
Kontrollreflexe, Int.-Abfall	3, alle 197 Reflexe
Meßsoftware	XSCANS (Siemens)
Zellverfeinerung	XSCANS (Siemens)
Datenreduktion	XSCANS (Siemens)

Auswertung:

Anzahl gemessener Reflexe	3191
symmetrieunabhängige beobachtete	2429 [$R_{\text{int}} = 0.0496$]
verwendete	1855 [$I > 2\sigma(I)$]
Extinktionskoeffizient	2429
$F_c^* = F_c k [(1 + 0.001 X F_c^2 \lambda^3) / \sin 2\theta]^{-1/4}$	0.0155(5)
Absorptionskorrektur	k = allgemeiner Skalierungsfaktor aus Ψ -Scans
Max. und min. Transmission	0.269 und 0.179
Größtes e-Max. und -Min.	1.058 und $-0.703 \times 10^{30} \text{ e/m}^3$
Lösungsweg	Schweratommethode und Differenzfouriersynthesen
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix-Verfeinerung an F^2
Behandlung der H-Atome	berechnet, isotrope Temperaturfaktoren als freie Variablen verfeinert
Benutzte Programme	SHELXS-96 (Sheldrick, 1996) SHELXL-96 (Sheldrick, 1996)
Daten / Parameter	2429 / 129
Gewichtungsschema	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0301P)^2 + 2.8413P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Goodness-of-fit an F^2	1.033
R-Wert (sämtliche Daten, an F^2)	$wR_2 = 0.0916$
Konventioneller R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	R = 0.0391

Tabelle 6.5.A: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\times 10^{-20} \text{ m}^2$) für Cp*AsI₂. **U(eq)** wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
As(1)	0.03160(8)	0.06225(4)	0.38376(6)	0.0278(2)
I(1)	0.16641(7)	-0.07819(4)	0.30624(5)	0.0555(2)
I(2)	0.30960(7)	0.11608(4)	0.53322(5)	0.0654(3)
C(1)	-0.0225(8)	0.1507(4)	0.2351(5)	0.0292(14)
C(11)	0.1049(10)	0.1675(6)	0.1719(7)	0.049(2)
C(2)	-0.1705(8)	0.0974(4)	0.1774(5)	0.0314(15)
C(21)	-0.1864(11)	0.0304(6)	0.0751(6)	0.057(2)
C(3)	-0.2877(8)	0.1251(5)	0.2310(6)	0.0359(16)
C(31)	-0.4518(9)	0.0866(7)	0.2063(9)	0.063(3)
C(4)	-0.2224(9)	0.1975(5)	0.3164(6)	0.0380(17)
C(41)	-0.3174(12)	0.2447(7)	0.3911(8)	0.069(3)
C(5)	-0.0686(9)	0.2174(4)	0.3152(6)	0.0345(16)
C(51)	0.0337(12)	0.2950(5)	0.3789(7)	0.059(2)

Tabelle 6.5.B: Bindungslängen [pm] für Cp*AsI₂.

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungslänge
As(1)-C(1)	206.5(6)	C(2)-C(21)	149.3(9)
As(1)-I(2)	262.6(1)	C(3)-C(4)	143.7(10)
As(1)-I(1)	265.0(1)	C(3)-C(31)	148.0(10)
C(1)-C(5)	146.7(9)	C(4)-C(5)	137.0(10)
C(1)-C(2)	148.3(9)	C(4)-C(41)	150.9(10)
C(1)-C(11)	150.1(9)	C(5)-C(51)	149.6(10)
C(2)-C(3)	138.8(9)		

Tabelle 6.5.C: Bindungswinkel [°] für Cp*AsI₂.

Bindung	Bindungswinkel	Bindung	Bindungswinkel
C(1)-As(1)-I(2)	106.03(19)	C(1)-C(2)-C(21)	124.2(6)
C(1)-As(1)-I(1)	104.16(17)	C(2)-C(3)-C(4)	108.4(6)
I(2)-As(1)-I(1)	92.12(3)	C(2)-C(3)-C(31)	126.3(7)
C(5)-C(1)-C(2)	105.6(6)	C(4)-C(3)-C(31)	125.4(7)
C(5)-C(1)-C(11)	123.5(6)	C(5)-C(4)-C(3)	110.3(6)
C(2)-C(1)-C(11)	122.8(6)	C(5)-C(4)-C(41)	126.8(7)
C(5)-C(1)-As(1)	87.9(4)	C(3)-C(4)-C(41)	122.9(7)
C(2)-C(1)-As(1)	89.0(4)	C(4)-C(5)-C(1)	107.7(6)
C(11)-C(1)-As(1)	117.7(5)	C(4)-C(5)-C(51)	127.0(7)
C(3)-C(2)-C(1)	107.6(5)	C(1)-C(5)-C(51)	125.3(7)
C(3)-C(2)-C(21)	128.1(7)		

Tabelle 6.5.D: Anisotrope Temperaturfaktoren (* 10⁻²⁰ m²) für Cp*AsI₂. Der anisotrope Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka*b*U_{12}]$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
As(1)	0.0299(4)	0.0312(4)	0.0229(3)	0.0036(3)	0.0088(3)	-0.0028(3)
I(1)	0.0602(4)	0.0482(3)	0.0548(3)	-0.0023(2)	0.0118(3)	0.0231(3)
I(2)	0.0514(4)	0.0717(4)	0.0534(4)	0.0061(3)	-0.0153(3)	-0.0192(3)
C(1)	0.037(4)	0.030(3)	0.024(3)	0.003(3)	0.015(3)	0.002(3)
C(11)	0.049(5)	0.059(5)	0.047(4)	0.016(4)	0.026(4)	0.001(4)
C(2)	0.036(4)	0.033(3)	0.020(3)	0.002(3)	0.000(3)	0.008(3)
C(21)	0.065(6)	0.059(5)	0.031(4)	-0.017(4)	-0.009(4)	0.012(4)
C(3)	0.024(3)	0.044(4)	0.036(4)	0.015(3)	0.004(3)	0.003(3)
C(31)	0.029(4)	0.086(7)	0.068(6)	0.023(5)	0.007(4)	0.004(4)
C(4)	0.053(5)	0.039(4)	0.029(3)	0.012(3)	0.023(3)	0.017(4)
C(41)	0.086(7)	0.077(6)	0.061(5)	0.012(5)	0.048(5)	0.044(6)
C(5)	0.048(4)	0.026(3)	0.030(3)	0.005(3)	0.012(3)	0.004(3)
C(51)	0.084(7)	0.037(4)	0.052(5)	-0.005(4)	0.012(5)	-0.009(4)

Tabelle 6.5.E: H-Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\times 10^{-20} \text{ m}^2$) für Cp*AsI₂.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(111)	0.0665	0.2124	0.1069	0.068(15)
H(112)	0.1285	0.1115	0.1357	0.068(15)
H(113)	0.2020	0.1897	0.2321	0.068(15)
H(211)	-0.2813	-0.0067	0.0667	0.12(2)
H(212)	-0.0914	-0.0079	0.0944	0.12(2)
H(213)	-0.1968	0.0624	-0.0021	0.12(2)
H(311)	-0.4594	0.0312	0.1587	0.075(17)
H(312)	-0.5305	0.1300	0.1596	0.075(17)
H(313)	-0.4730	0.0735	0.2845	0.075(17)
H(411)	-0.2436	0.2732	0.4632	0.14(3)
H(412)	-0.3833	0.2007	0.4180	0.14(3)
H(413)	-0.3862	0.2904	0.3402	0.14(3)
H(511)	0.0078	0.3094	0.4549	0.14(3)
H(512)	0.0130	0.3474	0.3245	0.14(3)
H(513)	0.1467	0.2784	0.3986	0.14(3)

6.6 Tabellen zur Strukturbestimmung von Cp^*AsI_2 (II, aus CH_2Cl_2)

Kristalldaten:

Habitus, Farbe	Prisma, rot
Abmessungen	0.50 x 0.30 x 0.20 mm
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$, $Z = 4$
Gitterkonstanten	$a = 974.9(1)$ pm, $\alpha = 76.219(6)^\circ$ $b = 997.3(1)$ pm, $\beta = 80.620(5)^\circ$ $c = 1534.2(1)$ pm, $\gamma = 74.365(6)^\circ$
Zellvolumen	$1387.3(2) \times 10^{-30}$ m ³
Zellbestimmung	25 Reflexe 12 bis $20^\circ \theta$
Summenformel, Molmasse	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{AsI}_2$, 463.94 g/mol
F(000)	856
Röntgendichte (berechnet)	2.221 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	6.863 mm ⁻¹

Datensammlung:

Diffraktometertyp	Enraf Nonius CAD4
Wellenlänge	Mo-K α (71.073 pm)
Meßtemperatur	223(2) K
Gemessener θ-Bereich	2.3 bis 27.0°
Indexbereich	$0 \leq h \leq 12$, $-12 \leq k \leq 12$, $-19 \leq l \leq 19$
Meßzeit pro Reflex	Max. 30 s
Scanmodus	ω -2 θ -Scans
Scanwinkel	$(0.8 + 0.42 \text{ tg}\theta)^\circ$
Kontrollreflexe	3 Refl. alle 60 min., kein Intensitätsverlust
Meßsoftware	CAD4 EXPRESS
Zellverfeinerung	CAD4 EXPRESS
Datenreduktion	XCAD4 (Harms, 1997)

Auswertung:

Anzahl gemessener Reflexe	6105
symmetrieunabhängige	5763 [$R_{\text{int}} = 0.0180$]
beobachtete	4757 [$I > 2\sigma(I)$]
verwendete	5763
Extinktionskoeffizient	0.0026(2)
$F_c^* = F_c k [(1 + 0.001 X F_c^2 \lambda^3) / \sin 2\theta]^{-1/4}$	k = allgemeiner Skalierungsfaktor
Absorptionskorrektur	aus Ψ -Scans
Max. und min. Transmission	0.207 und 0.118
Größtes e-Max. und -Min.	1.424 und $-0.961 \times 10^{30} \text{ e/m}^3$
Lösungsweg	Schweratommethode und Differenzfouriersynthesen
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix-Verfeinerung an F^2
Behandlung der H-Atome	berechnet, Verfeinerung der Wasserstoffatom- lagen nach dem Reitermodell
Benutzte Programme	SHELXS-96 (Sheldrick, 1996) SHELXL-96 (Sheldrick, 1996)
Daten / Parameter	5763 / 246
Gewichtungsschema	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0466P)^2 + 2.9463P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Goodness-of-fit an F^2	1.083
R-Wert (sämtliche Daten, an F^2)	$wR_2 = 0.0967$
Konventioneller R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0.0373$

Tabelle 6.6.A: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\times 10^{-20} \text{ m}^2$) für Cp*AsI₂. **U(eq)** wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
I(1)	0.08951(4)	0.41332(5)	0.37957(3)	0.06002(13)
As(1)	-0.05765(5)	0.44214(6)	0.24507(4)	0.04065(14)
I(2)	0.13971(5)	0.52898(6)	0.12344(3)	0.07104(16)
As(2)	0.26201(5)	0.07515(5)	0.26113(3)	0.03700(13)
I(3)	0.41143(5)	-0.00460(5)	0.40058(3)	0.06501(14)
I(4)	0.49126(4)	0.08770(5)	0.14321(3)	0.06229(14)
C(11)	-0.2191(5)	0.6208(6)	0.2557(4)	0.0418(11)
C(12)	-0.3028(6)	0.5341(6)	0.3258(4)	0.0512(14)
C(13)	-0.3762(6)	0.4763(6)	0.2813(5)	0.0559(16)
C(14)	-0.3532(6)	0.5277(6)	0.1862(5)	0.0517(14)
C(15)	-0.2659(6)	0.6181(6)	0.1690(4)	0.0455(12)
C(21)	0.2105(5)	-0.1084(5)	0.2546(3)	0.0383(10)
C(22)	0.0903(6)	-0.0799(5)	0.3262(3)	0.0399(11)
C(23)	-0.0226(5)	0.0139(5)	0.2858(4)	0.0409(11)
C(24)	0.0133(6)	0.0425(6)	0.1891(4)	0.0418(11)
C(25)	0.1482(6)	-0.0367(5)	0.1694(3)	0.0400(11)
C(111)	-0.1796(8)	0.7471(6)	0.2719(5)	0.0647(17)
C(121)	-0.3079(8)	0.5270(10)	0.4242(5)	0.085(3)
C(131)	-0.4727(7)	0.3777(8)	0.3238(7)	0.089(3)
C(141)	-0.4219(7)	0.4926(9)	0.1168(6)	0.084(2)
C(151)	-0.2295(8)	0.7115(8)	0.0807(4)	0.0689(18)
C(211)	0.3243(7)	-0.2439(6)	0.2638(5)	0.0584(15)
C(221)	0.0936(8)	-0.1540(7)	0.4232(4)	0.0647(17)
C(231)	-0.1645(6)	0.0777(7)	0.3334(5)	0.0660(18)
C(241)	-0.0866(8)	0.1395(8)	0.1240(5)	0.0685(18)
C(251)	0.2213(8)	-0.0573(7)	0.0789(4)	0.0618(17)

Tabelle 6.6.B: Bindungslängen [pm] für Cp*AsI₂.

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungslänge
I(1)-As(1)	261.9(1)	C(14)-C(15)	135.3(8)
As(1)-C(11)	205.5(5)	C(14)-C(141)	149.8(9)
As(1)-I(2)	262.5(1)	C(15)-C(151)	150.0(8)
As(2)-C(21)	205.2(5)	C(21)-C(25)	147.4(7)
As(2)-I(3)	262.9(1)	C(21)-C(22)	148.6(7)
As(2)-I(4)	264.7(1)	C(21)-C(211)	149.2(7)
C(11)-C(15)	148.3(8)	C(22)-C(23)	136.5(7)
C(11)-C(12)	149.1(7)	C(22)-C(221)	149.7(7)
C(11)-C(111)	149.7(8)	C(23)-C(24)	144.5(8)
C(12)-C(13)	137.0(9)	C(23)-C(231)	150.6(7)
C(12)-C(121)	148.8(10)	C(24)-C(25)	136.8(8)
C(13)-C(14)	142.8(9)	C(24)-C(241)	149.4(8)
C(13)-C(131)	150.7(8)	C(25)-C(251)	148.7(7)

Tabelle 6.6.C: Bindungswinkel [°] für Cp*AsI₂.

Bindung	Bindungswinkel	Bindung	Bindungswinkel
C(11)-As(1)-I(1)	103.44(15)	C(14)-C(15)-C(11)	108.2(5)
C(11)-As(1)-I(2)	105.72(14)	C(14)-C(15)-C(151)	127.9(6)
I(1)-As(1)-I(2)	93.24(2)	C(11)-C(15)-C(151)	123.7(5)
C(21)-As(2)-I(3)	102.98(14)	C(25)-C(21)-C(22)	104.7(4)
C(21)-As(2)-I(4)	104.85(14)	C(25)-C(21)-C(211)	122.9(5)
I(3)-As(2)-I(4)	93.20(2)	C(22)-C(21)-C(211)	122.4(5)
C(15)-C(11)-C(12)	104.6(5)	C(25)-C(21)-As(2)	90.0(3)
C(15)-C(11)-C(111)	122.8(5)	C(22)-C(21)-As(2)	88.9(3)
C(12)-C(11)-C(111)	122.5(5)	C(211)-C(21)-As(2)	118.9(4)
C(15)-C(11)-As(1)	90.2(3)	C(23)-C(22)-C(21)	107.8(4)
C(12)-C(11)-As(1)	90.4(3)	C(23)-C(22)-C(221)	127.8(5)

Bindung	Bindungswinkel	Bindung	Bindungswinkel
C(111)-C(11)-As(1)	117.7(4)	C(21)-C(22)-C(221)	124.2(5)
C(13)-C(12)-C(121)	129.6(6)	C(22)-C(23)-C(24)	109.6(5)
C(13)-C(12)-C(11)	107.1(5)	C(22)-C(23)-C(231)	125.9(5)
C(121)-C(12)-C(11)	123.2(6)	C(24)-C(23)-C(231)	124.5(5)
C(12)-C(13)-C(14)	109.9(5)	C(25)-C(24)-C(23)	108.7(4)
C(12)-C(13)-C(131)	126.5(7)	C(25)-C(24)-C(241)	127.4(5)
C(14)-C(13)-C(131)	123.5(7)	C(23)-C(24)-C(241)	123.9(5)
C(15)-C(14)-C(13)	109.8(5)	C(24)-C(25)-C(21)	108.5(4)
C(15)-C(14)-C(141)	125.3(7)	C(24)-C(25)-C(251)	127.5(5)
C(13)-C(14)-C(141)	124.8(6)	C(21)-C(25)-C(251)	123.9(5)

Tabelle 6.6.D: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\cdot 10^{-20} \text{ m}^2$) für Cp*AsI₂. Der anisotrope Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
I(1)	0.0497(2)	0.0752(3)	0.0512(2)	-0.00713(19)	-0.01043(17)	-0.01048(19)
As(1)	0.0368(3)	0.0367(3)	0.0507(3)	-0.0126(2)	-0.0006(2)	-0.0117(2)
I(2)	0.0506(2)	0.1066(4)	0.0559(2)	-0.0155(2)	0.01261(18)	-0.0306(2)
As(2)	0.0367(3)	0.0364(3)	0.0390(3)	-0.0089(2)	-0.0085(2)	-0.0070(2)
I(3)	0.0649(3)	0.0837(3)	0.0545(2)	-0.0085(2)	-0.02943(19)	-0.0226(2)
I(4)	0.0453(2)	0.0790(3)	0.0637(3)	-0.0115(2)	0.00419(18)	-0.0255(2)
C(11)	0.038(3)	0.041(3)	0.046(3)	-0.009(2)	-0.002(2)	-0.011(2)
C(12)	0.035(3)	0.051(3)	0.053(3)	-0.002(3)	0.006(2)	-0.001(2)
C(13)	0.029(3)	0.040(3)	0.093(5)	-0.013(3)	0.005(3)	-0.006(2)
C(14)	0.034(3)	0.043(3)	0.079(4)	-0.022(3)	-0.008(3)	-0.001(2)
C(15)	0.040(3)	0.041(3)	0.054(3)	-0.011(2)	-0.008(2)	-0.004(2)
C(21)	0.039(2)	0.037(3)	0.042(3)	-0.009(2)	-0.010(2)	-0.008(2)
C(22)	0.048(3)	0.034(3)	0.040(3)	-0.006(2)	-0.002(2)	-0.016(2)
C(23)	0.036(3)	0.037(3)	0.053(3)	-0.012(2)	-0.002(2)	-0.015(2)
C(24)	0.044(3)	0.041(3)	0.047(3)	-0.007(2)	-0.018(2)	-0.015(2)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(25)	0.049(3)	0.043(3)	0.036(3)	-0.011(2)	-0.007(2)	-0.020(2)
C(111)	0.067(4)	0.047(3)	0.086(5)	-0.027(3)	-0.015(4)	-0.008(3)
C(121)	0.060(4)	0.115(7)	0.055(4)	-0.004(4)	0.011(3)	0.001(4)
C(131)	0.040(3)	0.064(4)	0.142(8)	0.003(5)	0.015(4)	-0.016(3)
C(141)	0.048(4)	0.099(6)	0.123(7)	-0.059(5)	-0.023(4)	-0.009(4)
C(151)	0.074(4)	0.071(4)	0.054(4)	-0.001(3)	-0.006(3)	-0.015(4)
C(211)	0.054(3)	0.041(3)	0.078(4)	-0.019(3)	-0.011(3)	0.000(3)
C(221)	0.086(5)	0.066(4)	0.040(3)	-0.001(3)	0.002(3)	-0.028(4)
C(231)	0.037(3)	0.062(4)	0.100(5)	-0.026(4)	0.011(3)	-0.015(3)
C(241)	0.066(4)	0.074(4)	0.073(4)	-0.009(3)	-0.038(3)	-0.017(3)
C(251)	0.083(5)	0.073(4)	0.039(3)	-0.022(3)	0.001(3)	-0.030(4)

Tabelle 6.6.E: H-Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\times 10^{-20} \text{ m}^2$) für Cp*AsI₂.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(111)	-0.2653	0.8226	0.2775	0.097
H(112)	-0.1143	0.7801	0.2216	0.097
H(113)	-0.1335	0.7206	0.3270	0.097
H(121)	-0.3299	0.4385	0.4577	0.128
H(122)	-0.3813	0.6064	0.4413	0.128
H(123)	-0.2156	0.5316	0.4377	0.128
H(131)	-0.4572	0.3408	0.3868	0.133
H(132)	-0.4512	0.2994	0.2925	0.133
H(133)	-0.5718	0.4294	0.3194	0.133
H(141)	-0.3631	0.5039	0.0593	0.126
H(142)	-0.5161	0.5562	0.1106	0.126
H(143)	-0.4308	0.3951	0.1354	0.126
H(151)	-0.2039	0.6564	0.0336	0.103
H(152)	-0.1494	0.7487	0.0854	0.103

Atom	x	y	z	U(eq)
H(153)	-0.3117	0.7898	0.0659	0.103
H(211)	0.2840	-0.3211	0.2603	0.088
H(212)	0.3618	-0.2637	0.3216	0.088
H(213)	0.4011	-0.2348	0.2156	0.088
H(221)	0.0014	-0.1223	0.4564	0.097
H(222)	0.1677	-0.1318	0.4486	0.097
H(223)	0.1138	-0.2559	0.4275	0.097
H(231)	-0.1782	0.0187	0.3928	0.099
H(232)	-0.2410	0.0827	0.2986	0.099
H(233)	-0.1656	0.1726	0.3395	0.099
H(241)	-0.0581	0.1152	0.0650	0.103
H(242)	-0.0831	0.2371	0.1199	0.103
H(243)	-0.1834	0.1293	0.1447	0.103
H(251)	0.1659	0.0088	0.0325	0.093
H(252)	0.2293	-0.1540	0.0732	0.093
H(253)	0.3161	-0.0400	0.0719	0.093

6.7 Tabellen zur Strukturbestimmung von TCpAsI₂:

Kristalldaten:

Habitus, Farbe	Bruchstück, orange
Abmessungen	0.20 * 0.18 * 0.15 mm
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$, Z= 4
Gitterkonstanten	a = 980.4(1) pm; α = 88.555(11) ° b = 989.4(1) pm; β = 71.044(9) ° c = 1448.4(2) pm; γ = 73.689(11) °
Zellvolumen	1271.9(3) * 10 ⁻³⁰ m ³
Zellbestimmung	24 Reflexe 17 bis 21 ° θ
Summenformel, Molmasse	C ₉ H ₁₃ AsI ₂ , 449.91 g/mol
Röntgendichte (berechnet)	2.350 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	7.482 mm ⁻¹

Datensammlung:

Diffraktometertyp	Enraf Nonius CAD4
Wellenlänge	Mo-K α (71.073 pm)
Meßtemperatur	223(2) K
Gemessener θ-Bereich	2.3 bis 26.3 °
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 12, 0 ≤ k ≤ 12, -18 ≤ l ≤ 18
Meßzeit pro Reflex	30 s
Scanmodus	ω -scans
Scanwinkel / -breite	(1.0 + 0.14tg θ)°
Kontrollreflexe	3, alle 60 min., kein Intensitätsverlust
Meßsoftware	CAD4 EXPRESS
Zellverfeinerung	CAD4 EXPRESS
Datenreduktion	XCAD4 (Harms, 1997)

Auswertung:

Anzahl gemessener Reflexe	5560
symmetrieunabhängige	5157 [R(int) = 0.0280]
beobachtete	3802 [I > 2σ(I)]
verwendete	5157
Extinktionskoeffizient	0.00105(12)
Absorptionskorrektur	semiempirisch mit Ψ-Scans
Max. and min. Transmission	0.404 und 0.287
F(000)	824
Größtes e-Maximum und -Minimum	0.933 und -870 * 10 ⁻³⁰ enm ⁻³
Lösungsweg	Schweratommethode und Differenzfouriersynthesen
Behandlung der H-Atome	gefunden; H-Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren verfeinert
Verfeinerungsmethode	Vollmatrixverfeinerung an F ²
Benutzte Programme	SHELXS-96 (Sheldrick, 1996) SHELXL-96 (Sheldrick, 1996)
Daten / Parameter	5157 / 306
Gewichtungsschema	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0297P)^2 + 0.6520P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Goodness-of-fit an F²	1.070
Endgültige R-Werte [I > 2 θ(I)]	R = 0.0369, wR ₂ = 0.0659
R-Werte (sämtliche Daten)	R = 0.0631, wR ₂ = 0.0730

Tabelle 6.7.A: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\cdot 10^{-20} \text{ m}^2$) für C₉H₁₃AsI₂. **U(eq)** wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
As(1)	0.16803(7)	-0.04720(6)	0.25279(4)	0.02821(15)
As(2)	-0.16962(7)	0.27595(6)	0.24611(4)	0.02698(15)
I(11)	0.14924(6)	0.12789(5)	0.39015(3)	0.05080(15)
C(11)	0.3508(7)	-0.2076(6)	0.2502(4)	0.0314(14)
I(12)	0.27314(5)	0.09677(5)	0.10728(3)	0.04544(13)
C(12)	0.3418(6)	-0.2965(6)	0.1724(4)	0.0311(14)
C(13)	0.2486(7)	-0.3771(6)	0.2169(4)	0.0305(14)
C(14)	0.2049(6)	-0.3526(6)	0.3219(4)	0.0290(13)
C(15)	0.2669(7)	-0.2572(6)	0.3423(4)	0.0313(14)
I(21)	-0.29416(6)	0.47564(5)	0.38724(3)	0.04669(14)
C(21)	-0.3459(6)	0.2082(6)	0.2441(4)	0.0301(13)
I(22)	-0.15265(5)	0.44550(4)	0.10534(3)	0.03978(13)
C(25)	-0.2519(7)	0.1148(6)	0.1546(5)	0.0313(14)
C(24)	-0.1888(7)	-0.0133(6)	0.1792(4)	0.0308(14)
C(23)	-0.2438(6)	-0.0160(6)	0.2847(4)	0.0278(13)
C(22)	-0.3396(6)	0.1114(6)	0.3243(4)	0.0301(13)
C(111)	0.4953(8)	-0.1717(8)	0.2399(6)	0.0458(18)
C(121)	0.4267(9)	-0.2993(8)	0.0663(5)	0.0456(18)
C(131)	0.2004(10)	-0.4758(8)	0.1678(6)	0.0454(19)
C(141)	0.1061(9)	-0.4262(8)	0.3930(6)	0.0432(17)
C(211)	-0.4901(9)	0.3170(8)	0.2481(7)	0.0474(19)
C(241)	-0.0797(9)	-0.1359(7)	0.1098(6)	0.0412(17)
C(231)	-0.1995(9)	-0.1458(8)	0.3360(6)	0.0427(18)
C(221)	-0.4307(10)	0.1511(9)	0.4290(6)	0.050(2)

Tabelle 6.7.B: Bindungslängen [pm] für C₉H₁₃AsI₂.

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungslänge
As(1)-C(11)	202.3(6)	C(14)-C(15)	134.1(8)
As(1)-I(11)	259.8(1)	C(14)-C(141)	149.7(9)
As(1)-I(12)	260.7(1)	C(15)-H(151)	94(5)
As(2)-C(21)	203.0(6)	C(21)-C(25)	148.0(8)
As(2)-I(22)	260.1(1)	C(21)-C(22)	149.4(8)
As(2)-I(21)	260.8(1)	C(21)-C(211)	150.2(9)
C(11)-C(15)	147.6(8)	C(25)-C(24)	134.1(8)
C(11)-C(12)	148.7(8)	C(25)-H(251)	96(5)
C(11)-C(111)	151.6(9)	C(24)-C(23)	144.8(8)
C(12)-C(13)	137.3(8)	C(24)-C(241)	150.3(9)
C(12)-C(121)	148.8(9)	C(23)-C(22)	134.9(8)
C(13)-C(14)	144.7(8)	C(23)-C(231)	149.6(9)
C(13)-C(131)	148.1(9)	C(22)-C(221)	148.5(9)

Tabelle 6.7.C: Bindungswinkel [°] für C₉H₁₃AsI₂.

Bindung	Bindungswinkel	Bindung	Bindungswinkel
C(11)-As(1)-I(11)	102.29(17)	C(14)-C(15)-C(11)	109.5(5)
C(11)-As(1)-I(12)	103.53(18)	C(14)-C(15)-H(151)	134(3)
I(11)-As(1)-I(12)	96.07(3)	C(11)-C(15)-H(151)	117(3)
C(21)-As(2)-I(22)	101.15(17)	C(25)-C(21)-C(22)	103.1(5)
C(21)-As(2)-I(21)	102.83(17)	C(25)-C(21)-C(211)	121.2(6)
I(22)-As(2)-I(21)	95.38(3)	C(22)-C(21)-C(211)	121.0(6)
C(15)-C(11)-C(12)	104.1(5)	C(25)-C(21)-As(2)	91.6(4)
C(15)-C(11)-C(111)	120.9(6)	C(22)-C(21)-As(2)	95.3(4)
C(12)-C(11)-C(111)	120.7(6)	C(211)-C(21)-As(2)	118.3(4)
C(15)-C(11)-As(1)	92.1(4)	C(24)-C(25)-C(21)	109.7(5)
C(12)-C(11)-As(1)	95.1(4)	C(24)-C(25)-H(251)	129(3)

Bindung	Bindungswinkel	Bindung	Bindungswinkel
C(111)-C(11)-As(1)	117.8(4)	C(21)-C(25)-H(251)	119(3)
C(13)-C(12)-C(11)	107.9(5)	C(25)-C(24)-C(23)	108.9(5)
C(13)-C(12)-C(121)	127.6(6)	C(25)-C(24)-C(241)	126.3(6)
C(11)-C(12)-C(121)	124.5(6)	C(23)-C(24)-C(241)	124.9(5)
C(12)-C(13)-C(14)	108.9(5)	C(22)-C(23)-C(24)	109.4(5)
C(12)-C(13)-C(131)	126.8(6)	C(22)-C(23)-C(231)	128.1(6)
C(14)-C(13)-C(131)	124.3(6)	C(24)-C(23)-C(231)	122.4(6)
C(15)-C(14)-C(13)	109.3(6)	C(23)-C(22)-C(221)	127.1(6)
C(15)-C(14)-C(141)	127.6(6)	C(23)-C(22)-C(21)	108.6(5)
C(13)-C(14)-C(141)	123.1(6)	C(221)-C(22)-C(21)	124.2(6)

Tabelle 6.7.D: Anisotrope Temperaturfaktoren (* 10⁻²⁰ m²) für C₉H₁₃AsI₂. Der anisotrope Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^2*U_{11} + \dots + 2hka*b*U_{12}]$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
As(1)	0.0237(3)	0.0270(3)	0.0335(3)	-0.0016(2)	-0.0080(3)	-0.0080(3)
As(2)	0.0226(3)	0.0270(3)	0.0292(3)	0.0056(2)	-0.0069(2)	-0.0060(2)
I(11)	0.0698(3)	0.0359(3)	0.0444(3)	-0.0112(2)	-0.0158(2)	-0.0141(2)
C(11)	0.034(4)	0.026(3)	0.036(3)	0.003(3)	-0.017(3)	-0.007(3)
I(12)	0.0506(3)	0.0350(2)	0.0422(3)	0.00919(19)	-0.0059(2)	-0.0110(2)
C(12)	0.028(3)	0.024(3)	0.036(3)	0.002(3)	-0.007(3)	-0.002(3)
C(13)	0.030(3)	0.022(3)	0.039(3)	-0.003(2)	-0.018(3)	0.001(3)
C(14)	0.028(3)	0.023(3)	0.038(3)	0.001(2)	-0.016(3)	-0.003(3)
C(15)	0.038(4)	0.030(3)	0.031(3)	0.000(3)	-0.018(3)	-0.010(3)
I(21)	0.0623(3)	0.0382(3)	0.0366(2)	-0.00521(19)	-0.0087(2)	-0.0184(2)
C(21)	0.025(3)	0.022(3)	0.048(4)	0.005(3)	-0.016(3)	-0.010(3)
I(22)	0.0501(3)	0.0338(2)	0.0346(2)	0.01187(18)	-0.0092(2)	-0.0174(2)
C(25)	0.032(3)	0.032(3)	0.032(3)	0.007(3)	-0.012(3)	-0.011(3)
C(24)	0.037(4)	0.025(3)	0.042(4)	0.005(3)	-0.022(3)	-0.016(3)
C(23)	0.025(3)	0.024(3)	0.041(3)	0.014(3)	-0.015(3)	-0.013(2)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(22)	0.027(3)	0.025(3)	0.040(3)	0.005(3)	-0.009(3)	-0.012(3)
C(111)	0.036(4)	0.041(4)	0.066(5)	0.008(4)	-0.025(4)	-0.011(3)
C(121)	0.045(4)	0.042(4)	0.040(4)	-0.003(3)	-0.006(3)	-0.006(4)
C(131)	0.058(5)	0.032(4)	0.059(5)	-0.002(4)	-0.035(4)	-0.015(4)
C(141)	0.043(4)	0.033(4)	0.050(4)	0.007(3)	-0.011(4)	-0.011(3)
C(211)	0.033(4)	0.041(5)	0.073(6)	0.010(4)	-0.021(4)	-0.014(3)
C(241)	0.049(5)	0.027(4)	0.045(4)	-0.002(3)	-0.015(4)	-0.007(3)
C(231)	0.047(5)	0.036(4)	0.054(5)	0.016(4)	-0.022(4)	-0.019(3)
C(221)	0.050(5)	0.041(4)	0.042(4)	0.007(3)	0.004(4)	-0.011(4)

Tabelle 6.7.E: H-Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (* 10⁻²⁰ m²) für C₉H₁₃AsI₂.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(151)	0.269(6)	-0.220(6)	0.400(4)	0.021(14)
H(251)	-0.226(5)	0.155(5)	0.093(4)	0.011(12)
H(113)	0.573(8)	-0.253(7)	0.250(5)	0.046(11)
H(112)	0.484(7)	-0.091(7)	0.291(5)	0.046(11)
H(111)	0.526(7)	-0.130(7)	0.179(5)	0.046(11)
H(123)	0.397(8)	-0.351(8)	0.025(5)	0.060(13)
H(122)	0.534(9)	-0.345(8)	0.050(5)	0.060(13)
H(121)	0.409(8)	-0.208(8)	0.032(5)	0.060(13)
H(133)	0.220(11)	-0.547(10)	0.186(7)	0.084(17)
H(132)	0.089(10)	-0.466(9)	0.196(6)	0.084(17)
H(131)	0.204(9)	-0.466(9)	0.099(7)	0.084(17)
H(143)	0.103(8)	-0.396(8)	0.459(6)	0.060(13)
H(142)	0.159(8)	-0.520(8)	0.387(5)	0.060(13)
H(141)	-0.002(9)	-0.401(8)	0.386(5)	0.060(13)
H(213)	-0.563(8)	0.271(7)	0.250(5)	0.048(12)

Atom	x	y	z	U(eq)
H(212)	-0.467(8)	0.365(7)	0.194(5)	0.048(12)
H(211)	-0.524(8)	0.366(8)	0.298(5)	0.048(12)
H(243)	-0.057(7)	-0.111(7)	0.036(5)	0.054(12)
H(242)	0.014(8)	-0.175(8)	0.120(5)	0.054(12)
H(241)	-0.113(8)	-0.202(8)	0.120(5)	0.054(12)
H(233)	-0.180(10)	-0.131(10)	0.377(6)	0.075(16)
H(232)	-0.280(10)	-0.176(9)	0.374(6)	0.075(16)
H(231)	-0.162(9)	-0.229(9)	0.302(6)	0.075(16)
H(223)	-0.455(11)	0.231(10)	0.440(7)	0.081(17)
H(222)	-0.526(10)	0.169(10)	0.447(6)	0.081(17)
H(221)	-0.407(9)	0.087(9)	0.475(6)	0.081(17)

6.8 Tabellen zur Strukturbestimmung von TipCpAsBr_2

Kristalldaten:

Habitus, Farbe	Bruchstück, gelb
Abmessungen	0.22 x 0.20 x 0.15 mm
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$
Gitterkonstanten	$a = 860.1(1) \text{ pm}$, $\alpha = 81.749(7)^\circ$ $b = 1078.6(1) \text{ pm}$, $\beta = 89.056(9)^\circ$ $c = 1086.7(1) \text{ pm}$, $\gamma = 78.665(10)^\circ$
Zellbestimmung	24 Reflexe 18 bis $21^\circ \theta$
Zellvolumen	$978.1(1) \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$
Summenformel	$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{AsBr}_2$
Molmasse	468.14 g/mol
Röntgendichte (berechnet)	1.589 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	5.814 mm^{-1}

Datensammlung:

Diffraktometertyp	Enraf Nonius CAD4
Wellenlänge	Mo-K α (71.073 pm)
Meßtemperatur	213(2) K
Gemessener θ-Bereich	2.8 bis 26.0°
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 10$, $-13 \leq k \leq 13$, $0 \leq l \leq 13$
Meßzeit pro Reflex	max. 30 s
Scanmodus	ω -Scans
Scanwinkel / -breite	$(1.5 + 0.5 \tan\theta)^\circ$
Kontrollreflexe	3 Refl. alle 60 min., kein Intensitätsverlust
Meßsoftware	CAD4 EXPRESS
Zellverfeinerung	CAD4 EXPRESS
Datenreduktion	XCAD4 (Harms, 1997)

Auswertung:

Anzahl gemessener Reflexe	4030
symmetrieunabhängige beobachtete	3818 [R(int) = 0.0263]
verwendete	2783 [I > 2σ(I)]
Absorptionskorrektur	3818
Max. and min. Transmission	semiempirisch aus Ψ-Scans
F(000)	0.286 und 0.224
Größtes e-Maximum und -Minimum	468
Lösungsweg	0.864 und $-0.589 \cdot 10^{-30} \text{ e/m}^3$
Behandlung der H-Atome	Direkte Methoden und Differenzfouriersynthesen
Verfeinerungsmethode	gefunden; H-Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren verfeinert
Benutzte Programme	Vollmatrixverfeinerung an F^2
Daten / Parameter	SHELXS-96 (Sheldrick, 1996)
Gewichtungsschema	SHELXL-96 (Sheldrick, 1996)
Goodness-of-fit an F^2	3818 / 277
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0240P)^2 + 1.1331P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
R-Werte (sämtliche Daten)	1.015
	R = 0.0370, wR ₂ = 0.0629
	R = 0.0670, wR ₂ = 0.0709

Tabelle 6.8.A: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\cdot 10^{-20} \text{ m}^2$) C₁₇H₂₉AsBr₂. **U(eq)** wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
As(1)	0.32571(5)	0.70562(4)	0.93778(4)	0.03247(12)
Br(1)	0.33488(7)	0.85207(5)	1.08267(5)	0.06123(17)
C(1)	0.1086(5)	0.7494(3)	0.8493(3)	0.0294(9)
Br(2)	0.28160(6)	0.53516(4)	1.09382(4)	0.04493(14)
C(2)	0.1698(5)	0.6637(4)	0.7561(3)	0.0301(9)
C(3)	0.2505(5)	0.7305(4)	0.6660(3)	0.0303(9)
C(4)	0.2364(5)	0.8598(4)	0.6939(4)	0.0316(9)
C(5)	0.1481(5)	0.8724(4)	0.7975(4)	0.0324(9)
C(11)	-0.0440(5)	0.7404(4)	0.9198(4)	0.0373(10)
C(12)	-0.0680(7)	0.8148(5)	1.0279(5)	0.0516(13)
C(13)	-0.1821(6)	0.7872(5)	0.8275(6)	0.0551(14)
C(21)	0.1465(5)	0.5272(4)	0.7664(4)	0.0380(10)
C(22)	0.2995(7)	0.4268(5)	0.7802(5)	0.0501(13)
C(23)	0.0459(7)	0.5080(6)	0.6591(5)	0.0573(14)
C(31)	0.3413(6)	0.6759(5)	0.5605(4)	0.0420(11)
C(32)	0.5196(7)	0.6702(6)	0.5738(5)	0.0560(14)
C(33)	0.2760(8)	0.7418(6)	0.4329(5)	0.0582(14)
C(41)	0.3063(6)	0.9680(4)	0.6236(4)	0.0418(11)
C(42)	0.4163(7)	1.0124(6)	0.7072(6)	0.0634(16)
C(43)	0.1765(8)	1.0785(6)	0.5707(7)	0.084(2)

Tabelle 6.8.B: Bindungslängen [pm] für C₁₇H₂₉AsBr₂.

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungslänge
As(1)-C(1)	205.4(4)	C(4)-C(5)	135.6(6)
As(1)-Br(1)	239.7(1)	C(4)-C(41)	152.0(6)
As(1)-Br(2)	239.9(1)	C(5)-H(51)	89(4)

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungslänge
As(1)-C(5)	247.0(4)	C(11)-C(12)	150.5(6)
C(1)-C(5)	146.6(5)	C(11)-C(13)	152.6(7)
C(1)-C(2)	148.9(5)	C(21)-C(23)	152.5(6)
C(1)-C(11)	152.1(5)	C(21)-C(22)	152.5(7)
C(2)-C(3)	139.0(5)	C(31)-C(33)	152.6(7)
C(2)-C(21)	151.2(5)	C(31)-C(32)	153.1(7)
C(3)-C(4)	145.1(5)	C(41)-C(42)	151.1(7)
C(3)-C(31)	150.1(6)	C(41)-C(43)	151.7(8)

Tabelle 6.8.C: Bindungswinkel [°] für C₁₇H₂₉AsBr₂.

Bindung	Bindungswinkel	Bindung	Bindungswinkel
C(1)-As(1)-Br(1)	109.57(11)	C(3)-C(4)-C(41)	128.1(4)
C(1)-As(1)-Br(2)	99.66(10)	C(4)-C(5)-C(1)	110.1(4)
Br(1)-As(1)-Br(2)	94.48(2)	C(4)-C(5)-As(1)	96.4(3)
C(1)-As(1)-C(5)	36.37(13)	C(1)-C(5)-As(1)	56.2(2)
Br(1)-As(1)-C(5)	91.02(10)	C(4)-C(5)-H(51)	127(2)
Br(2)-As(1)-C(5)	133.60(10)	C(1)-C(5)-H(51)	122(2)
C(5)-C(1)-C(2)	104.1(3)	As(1)-C(5)-H(51)	107(2)
C(5)-C(1)-C(11)	122.1(3)	C(12)-C(11)-C(1)	114.1(4)
C(2)-C(1)-C(11)	122.2(3)	C(12)-C(11)-C(13)	110.0(4)
C(5)-C(1)-As(1)	87.5(2)	C(1)-C(11)-C(13)	107.8(4)
C(2)-C(1)-As(1)	90.4(2)	C(2)-C(21)-C(23)	111.7(4)
C(11)-C(1)-As(1)	121.8(3)	C(2)-C(21)-C(22)	114.7(4)
C(3)-C(2)-C(1)	108.1(3)	C(23)-C(21)-C(22)	110.4(4)
C(3)-C(2)-C(21)	128.7(4)	C(3)-C(31)-C(33)	113.1(4)
C(1)-C(2)-C(21)	123.1(3)	C(3)-C(31)-C(32)	111.8(4)
C(2)-C(3)-C(4)	108.5(3)	C(33)-C(31)-C(32)	112.5(4)
C(2)-C(3)-C(31)	125.4(4)	C(42)-C(41)-C(43)	110.5(5)

Bindung	Bindungswinkel	Bindung	Bindungswinkel
C(4)-C(3)-C(31)	126.1(4)	C(42)-C(41)-C(4)	110.5(4)
C(5)-C(4)-C(3)	108.9(3)	C(43)-C(41)-C(4)	111.0(4)
C(5)-C(4)-C(41)	123.0(4)		

Tabelle 6.8.D: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\times 10^{-20} \text{ m}^2$) für $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{AsBr}_2$. Der anisotrope Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2[\mathbf{h}^2\mathbf{a}^2*U_{11} + \dots + 2\mathbf{hka}*\mathbf{b}*U_{12}]$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
As(1)	0.0336(2)	0.0316(2)	0.0336(2)	-0.00523(18)	-0.00160(18)	-0.00903(18)
Br(1)	0.0955(4)	0.0447(3)	0.0471(3)	-0.0140(2)	-0.0233(3)	-0.0152(3)
C(1)	0.031(2)	0.029(2)	0.028(2)	-0.0021(17)	-0.0002(17)	-0.0070(17)
Br(2)	0.0495(3)	0.0404(3)	0.0418(3)	0.0066(2)	-0.0041(2)	-0.0099(2)
C(2)	0.032(2)	0.031(2)	0.030(2)	-0.0068(17)	-0.0040(17)	-0.0080(17)
C(3)	0.033(2)	0.032(2)	0.027(2)	-0.0048(17)	-0.0010(17)	-0.0086(18)
C(4)	0.031(2)	0.036(2)	0.027(2)	-0.0011(17)	-0.0029(17)	-0.0077(18)
C(5)	0.033(2)	0.027(2)	0.036(2)	-0.0065(19)	-0.0023(19)	-0.0027(18)
C(11)	0.037(2)	0.033(2)	0.042(2)	-0.0028(19)	0.007(2)	-0.0083(19)
C(12)	0.057(3)	0.045(3)	0.050(3)	-0.007(2)	0.020(3)	-0.004(3)
C(13)	0.037(3)	0.056(3)	0.070(4)	-0.004(3)	-0.002(3)	-0.008(3)
C(21)	0.048(3)	0.038(2)	0.033(2)	-0.0090(19)	0.005(2)	-0.017(2)
C(22)	0.065(4)	0.033(2)	0.054(3)	-0.012(2)	0.002(3)	-0.008(2)
C(23)	0.063(4)	0.065(4)	0.057(3)	-0.025(3)	-0.003(3)	-0.034(3)
C(31)	0.054(3)	0.045(3)	0.029(2)	-0.008(2)	0.007(2)	-0.014(2)
C(32)	0.051(3)	0.070(4)	0.046(3)	-0.011(3)	0.015(3)	-0.008(3)
C(33)	0.073(4)	0.071(4)	0.033(3)	-0.010(3)	0.005(3)	-0.019(3)
C(41)	0.045(3)	0.044(3)	0.040(3)	0.001(2)	0.004(2)	-0.021(2)
C(42)	0.059(4)	0.071(4)	0.068(4)	0.002(3)	-0.001(3)	-0.039(3)
C(43)	0.073(5)	0.063(4)	0.107(6)	0.040(4)	-0.025(4)	-0.031(3)

Tabelle 6.8.E: H-Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\times 10^{-20} \text{ m}^2$) für $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{AsBr}_2$.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(51)	0.124(4)	0.941(4)	0.836(3)	0.028(10)
H(111)	-0.047(4)	0.647(4)	0.947(3)	0.035(11)
H(123)	-0.172(6)	0.809(4)	1.060(4)	0.061(6)
H(122)	0.004(6)	0.774(5)	1.094(5)	0.061(6)
H(121)	-0.066(6)	0.900(5)	1.005(4)	0.061(6)
H(133)	-0.274(6)	0.775(4)	0.867(4)	0.061(6)
H(132)	-0.187(5)	0.879(5)	0.791(4)	0.061(6)
H(131)	-0.185(6)	0.744(5)	0.763(5)	0.061(6)
H(211)	0.085(4)	0.516(3)	0.838(4)	0.029(10)
H(221)	0.364(6)	0.428(5)	0.704(5)	0.072(7)
H(222)	0.351(6)	0.431(5)	0.847(5)	0.072(7)
H(223)	0.281(6)	0.345(5)	0.788(5)	0.072(7)
H(233)	-0.053(6)	0.567(5)	0.646(5)	0.072(7)
H(232)	0.024(6)	0.425(5)	0.663(5)	0.072(7)
H(231)	0.106(6)	0.519(5)	0.579(5)	0.072(7)
H(311)	0.328(5)	0.589(4)	0.565(4)	0.038(12)
H(323)	0.562(6)	0.625(5)	0.645(5)	0.068(6)
H(322)	0.540(6)	0.753(5)	0.573(5)	0.068(6)
H(321)	0.574(6)	0.633(4)	0.498(5)	0.068(6)
H(333)	0.274(6)	0.830(5)	0.413(5)	0.068(6)
H(332)	0.172(6)	0.741(5)	0.428(5)	0.068(6)
H(331)	0.332(6)	0.696(5)	0.378(5)	0.068(6)
H(411)	0.373(5)	0.933(4)	0.567(4)	0.048(14)
H(423)	0.361(8)	1.042(6)	0.763(6)	0.099(9)
H(422)	0.458(7)	1.073(6)	0.665(6)	0.099(9)
H(421)	0.496(7)	0.945(6)	0.732(6)	0.099(9)
H(433)	0.122(8)	1.107(6)	0.637(6)	0.099(9)
H(432)	0.133(7)	1.039(6)	0.501(6)	0.099(9)
H(431)	0.220(7)	1.151(6)	0.530(6)	0.099(9)

6.9 Tabellen zur Strukturbestimmung von TipCpAsI_2

Kristalldaten:

Habitus, Farbe	Prisma, rot
Abmessungen	0.20 x 0.15 x 0.12 mm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$, $Z = 4$
Gitterkonstanten	$a = 1134.0(2)$ pm $b = 1353.6(3)$ pm $\beta = 106.072(10)^\circ$ $c = 1420.3(2)$ pm
Zellvolumen	$2094.9(6) \cdot 10^{-30}$ m ³
Summenformel	$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{AsI}_2$
Molmasse	562.12 g/mol
Röntgendichte (berechnet)	1.782 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	4.562 mm ⁻¹

Datensammlung:

Diffraktometertyp	Siemens P4
Wellenlänge	Mo-K α (71.073 pm)
Meßtemperatur	213(2) K
Gemessener θ-Bereich	2.0 bis 25.0 °
Indexbereich	$-5 \leq h \leq 13$, $-13 \leq k \leq 16$, $-16 \leq l \leq 16$
Meßzeit pro Reflex	Max. 45 s
Scanmodus	ω -Scans
Scanwinkel / -breite	1 °
Kontrollreflexe	3, alle 197 Reflexe
Meßsoftware	XSCANS (Siemens)
Zellverfeinerung	XSCANS (Siemens)
Datenreduktion	XSCANS (Siemens)

Auswertung:

Anzahl gemessener Reflexe	4643
symmetrieunabhängige	3662 [R(int) = 0.0360]
beobachtete	2814 [I > 2 σ (I)]
verwendete	3662
Extinktionskoeffizient	0.00011(16)
Absorptionskorrektur	semiempirisch aus Ψ -Scans
Max. und min. Transmission	0.522 und 0.378
F(000)	1080
Größtes e-Maximum und e-Minimum	1.512 und $-0.937 \cdot 10^{-30} \text{ e/m}^3$
Lösungsweg	Schweratommethode und Differenz- fouriersynthesen
Behandlung der H-Atome	berechnet; Verfeinerung der Wasserstoffatom- lagen nach dem Reitermodell
Verfeinerungsmethode	Vollmatrixverfeinerung an F^2
Benutzte Programme	SHELXS-96 (Sheldrick, 1996) SHELXL-96 (Sheldrick, 1996)
Daten / Parameter	3662 / 190
Gewichtungsschema	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0548P)^2 + 11.1347P],$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Goodness-of-fit an F^2	1.058
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R = 0.0500, wR ₂ = 0.1320
R-Werte (sämtliche Daten)	R = 0.0655, wR ₂ = 0.1375

Tabelle 6.9.A: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\cdot 10^{-20} \text{ m}^2$) für C₁₇H₂₉AsI₂. **U(eq)** wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
As(1)	0.07542(7)	0.38359(6)	0.64478(5)	0.0343(2)
I(1)	0.20235(6)	0.51681(6)	0.57829(5)	0.0671(3)
C(1)	0.1376(7)	0.3741(8)	0.7964(5)	0.050(2)
I(2)	0.18102(6)	0.23144(5)	0.58549(5)	0.0639(2)
C(2)	0.0231(9)	0.3121(6)	0.7983(5)	0.044(2)
C(3)	-0.0669(6)	0.3870(6)	0.7909(5)	0.0339(16)
C(4)	-0.0079(8)	0.4801(7)	0.7901(6)	0.048(2)
C(5)	0.1049(9)	0.4741(7)	0.7972(7)	0.056(2)
C(11)	0.2678(8)	0.3318(8)	0.8465(7)	0.059(2)
C(12)	0.2820(12)	0.3320(14)	0.9577(8)	0.112(5)
C(13)	0.3703(8)	0.3877(7)	0.8231(8)	0.056(2)
C(21)	0.0198(10)	0.2046(7)	0.8074(7)	0.062(3)
C(22)	-0.0168(12)	0.1727(8)	0.9043(8)	0.075(3)
C(23)	-0.0630(9)	0.1468(8)	0.7228(8)	0.069(3)
C(31)	-0.2006(8)	0.3677(10)	0.7791(8)	0.079(4)
C(32)	-0.2446(8)	0.4037(7)	0.8632(7)	0.056(2)
C(33)	-0.2814(8)	0.3894(7)	0.6801(7)	0.059(2)
C(41)	-0.0794(9)	0.5818(7)	0.7821(8)	0.062(3)
C(42)	-0.0423(12)	0.6301(8)	0.8827(7)	0.071(3)
C(43)	-0.0587(10)	0.6428(8)	0.7031(8)	0.065(3)

Tabelle 6.9.B: Bindungslängen [pm] für C₁₇H₂₉AsI₂.

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungslänge
As(1)-C(1)	207.7(8)	C(4)-C(5)	125.8(13)
As(1)-C(5)	242.9(9)	C(4)-C(41)	158.5(13)
As(1)-I(2)	263.5(1)	C(5)-H(51)	94.0

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungslänge
As(1)-I(1)	264.0(1)	C(11)-C(13)	149.9(13)
C(1)-C(5)	140.5(13)	C(11)-C(12)	154.2(15)
C(1)-C(2)	155.3(12)	C(21)-C(23)	152.0(14)
C(1)-C(11)	155.9(11)	C(21)-C(22)	160.3(14)
C(2)-C(3)	142.1(11)	C(31)-C(33)	148.0(14)
C(2)-C(21)	146.3(12)	C(31)-C(32)	149.7(14)
C(3)-C(4)	142.8(11)	C(41)-C(43)	146.4(14)
C(3)-C(31)	150.2(11)	C(41)-C(42)	152.2(14)

Tabelle 6.9.C: Bindungswinkel [°] für C₁₇H₂₉AsI₂.

Bindung	Bindungswinkel	Bindung	Bindungswinkel
C(1)-As(1)-C(5)	35.2(3)	C(3)-C(4)-C(41)	122.3(8)
C(1)-As(1)-I(2)	103.2(2)	C(4)-C(5)-C(1)	109.1(9)
C(5)-As(1)-I(2)	135.8(2)	C(4)-C(5)-As(1)	94.3(6)
C(1)-As(1)-I(1)	110.5(3)	C(1)-C(5)-As(1)	58.5(4)
C(5)-As(1)-I(1)	91.1(2)	C(4)-C(5)-H(51)	125.5(6)
I(2)-As(1)-I(1)	94.51(4)	C(1)-C(5)-H(51)	125.5(5)
C(5)-C(1)-C(2)	107.2(7)	As(1)-C(5)-H(51)	112.6(2)
C(5)-C(1)-C(11)	124.7(9)	C(13)-C(11)-C(12)	111.0(9)
C(2)-C(1)-C(11)	119.0(8)	C(13)-C(11)-C(1)	114.1(8)
C(5)-C(1)-As(1)	86.2(6)	C(12)-C(11)-C(1)	106.5(8)
C(2)-C(1)-As(1)	90.3(4)	C(2)-C(21)-C(23)	117.8(9)
C(11)-C(1)-As(1)	120.2(5)	C(2)-C(21)-C(22)	111.2(8)
C(3)-C(2)-C(21)	132.9(9)	C(23)-C(21)-C(22)	106.9(9)
C(3)-C(2)-C(1)	101.6(6)	C(33)-C(31)-C(32)	116.0(9)
C(21)-C(2)-C(1)	125.5(8)	C(33)-C(31)-C(3)	114.3(8)
C(2)-C(3)-C(4)	107.6(7)	C(32)-C(31)-C(3)	113.8(9)
C(2)-C(3)-C(31)	124.5(9)	C(43)-C(41)-C(42)	114.6(9)
C(4)-C(3)-C(31)	127.8(8)	C(43)-C(41)-C(4)	111.0(8)

Bindung	Bindungswinkel	Bindung	Bindungswinkel
C(5)-C(4)-C(3)	114.3(9)	C(42)-C(41)-C(4)	107.6(8)
C(5)-C(4)-C(41)	123.4(9)		

Tabelle 6.9.D: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\times 10^{-20} \text{ m}^2$) für C₁₇H₂₉AsI₂. Der anisotrope Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^2*U_{11} + \dots + 2hka*b*U_{12}]$

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
As(1)	0.0264(4)	0.0411(4)	0.0341(4)	0.0006(3)	0.0059(3)	-0.0024(3)
I(1)	0.0688(4)	0.0818(5)	0.0535(4)	0.0079(3)	0.0218(3)	-0.0323(4)
C(1)	0.019(3)	0.099(8)	0.029(4)	-0.010(4)	0.004(3)	0.012(4)
I(2)	0.0646(4)	0.0740(5)	0.0555(4)	-0.0173(3)	0.0206(3)	0.0175(3)
C(2)	0.068(6)	0.032(4)	0.026(4)	-0.001(3)	0.002(4)	0.006(4)
C(3)	0.024(3)	0.045(4)	0.034(4)	0.006(3)	0.010(3)	0.004(3)
C(4)	0.056(5)	0.049(5)	0.035(4)	0.000(4)	0.006(4)	-0.013(4)
C(5)	0.061(6)	0.055(6)	0.053(5)	-0.013(4)	0.016(5)	-0.009(5)
C(11)	0.042(5)	0.077(7)	0.055(5)	-0.001(5)	0.008(4)	0.009(5)
C(12)	0.068(8)	0.205(17)	0.052(6)	0.025(9)	-0.002(6)	0.027(10)
C(13)	0.032(4)	0.059(6)	0.076(6)	-0.008(5)	0.014(4)	0.003(4)
C(21)	0.068(6)	0.051(6)	0.062(6)	0.006(5)	0.009(5)	0.002(5)
C(22)	0.113(9)	0.046(6)	0.063(6)	0.009(5)	0.019(6)	-0.007(6)
C(23)	0.050(6)	0.070(7)	0.090(8)	-0.029(6)	0.023(5)	-0.027(5)
C(31)	0.029(4)	0.141(12)	0.072(7)	0.028(7)	0.023(5)	0.002(6)
C(32)	0.037(4)	0.071(6)	0.070(6)	0.016(5)	0.030(4)	0.008(4)
C(33)	0.030(4)	0.070(7)	0.070(6)	0.000(5)	0.002(4)	-0.011(5)
C(41)	0.056(6)	0.055(6)	0.075(7)	0.000(5)	0.019(5)	0.003(5)
C(42)	0.095(8)	0.061(6)	0.053(6)	-0.012(5)	0.013(6)	0.009(6)
C(43)	0.068(7)	0.062(6)	0.071(7)	0.025(5)	0.027(5)	0.020(5)

Tabelle 6.9.E: H-Atomkoord. und äquiv. isotr. Temperaturf. ($\cdot 10^{-20} \text{ m}^2$) für C₁₇H₂₉AsI₂.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(51)	0.1587	0.5279	0.8023	0.067
H(111)	0.2707	0.2625	0.8249	0.070
H(121)	0.3593	0.3011	0.9917	0.168
H(122)	0.2148	0.2954	0.9710	0.168
H(123)	0.2809	0.3995	0.9803	0.168
H(131)	0.4484	0.3600	0.8599	0.084
H(132)	0.3663	0.4566	0.8407	0.084
H(133)	0.3626	0.3826	0.7535	0.084
H(211)	0.1045	0.1806	0.8153	0.075
H(221)	0.0343	0.2080	0.9603	0.113
H(222)	-0.0046	0.1022	0.9146	0.113
H(223)	-0.1023	0.1887	0.8967	0.113
H(231)	-0.0481	0.1678	0.6618	0.103
H(232)	-0.1481	0.1590	0.7202	0.103
H(233)	-0.0455	0.0768	0.7325	0.103
H(311)	-0.2050	0.2949	0.7840	0.095
H(321)	-0.3275	0.3801	0.8558	0.084
H(322)	-0.2440	0.4753	0.8642	0.084
H(323)	-0.1909	0.3788	0.9241	0.084
H(331)	-0.3660	0.3764	0.6785	0.089
H(332)	-0.2584	0.3477	0.6324	0.089
H(333)	-0.2726	0.4582	0.6643	0.089
H(411)	-0.1682	0.5668	0.7659	0.074
H(421)	-0.1036	0.6787	0.8870	0.107
H(422)	0.0365	0.6624	0.8926	0.107
H(423)	-0.0363	0.5801	0.9328	0.107
H(431)	-0.0988	0.7062	0.7023	0.098
H(432)	-0.0923	0.6098	0.6408	0.098
H(433)	0.0287	0.6529	0.7137	0.098

6.10 Tabellen zur Strukturbestimmung von (Cp*AsBr)₂

Kristalldaten:

Habitus, Farbe	Nadel, gelb
Abmessungen	0.70 mm x 0.15 mm x 0.15 mm
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , Z = 4
Gitterkonstanten	a=862.88(4) pm b=1217.04(7) pm c=2134.5(1) pm
Zellvolumen	2241.6(2) * 10 ⁻³⁰ m ³
Summenformel	C ₂₀ H ₃₀ As ₂ Br ₂
Molmasse	580.10 g/mol
Röntgendichte (berechnet)	1.719g/cm ³
Absorptionskoeffizient	6.547 mm ⁻¹

Datensammlung:

Diffraktometertyp	STOE IPDS
Wellenlänge	Mo-K _α (71.073pm)
Meßtemperatur	193(2) K
Gemessener θ-Bereich	1.9 ° bis 25.9 °
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10, -14 ≤ k ≤ 14, -26 ≤ l ≤ 26
Expositionsdauer	2 min.
Schrittweite (in Phi)	1 °
Bilder	220
Zellbestimmung	5000 Reflexe, 1.95 ° bis 25.85 °
Meßsoftware	STOE EXPOSE
Zellverfeinerung	STOE CELL
Datenreduktion	STOE INTEGRATE

Auswertung:

Anzahl gemessener Reflexe	19426
symmetrieunabhängige	4323 [R(int.) = 0.0533]
beobachtete	3735 [I > 2 σ(I)]
verwendete	4323
Absorptionskorrektur	numerisch
Max. / min. Transmission	0.6300 und 0.1798
Flack-Parameter (Absolutstruktur)	-0.017(10)
F(000)	1144
Größtes e-Maximum und e-Minimum	0.446 und -0.362 * 10 ³⁰ e m ⁻³
Lösungsweg	Direkte Methoden und Differenzfourier-synthesen
Behandlung der H-Atome	gefunden; Wasserstoffatomlagen verfeinert; isotrope Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome der Methylgruppen gemeinsam verfeinert
Verfeinerungsmethode	Vollmatrixverfeinerung an F ²
Benutzte Programme	SHELXS-96 (Sheldrick,1996) SHELXL-96 (Sheldrick,1996)
Daten / Parameter	4323 / 317
Gewichtungsschema	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0194P)^2 + 0.0000P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Goodness-of-fit an F²	0.920
Endgültige R-Werte [I > 2 Σ(I)]	R = 0.0241, wR ₂ = 0.0418
R-Werte (sämtliche Daten)	R = 0.0326, wR ₂ = 0.0431

Tabelle 6.10.A: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (* 10⁻²⁰ m²) für C₂₀H₃₀As₂Br₂. **U(eq)** wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten **U_{ij}**-Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
As(1)	0.67454(3)	0.01921(3)	0.32952(2)	0.02158(9)
Br(1)	0.40092(4)	-0.00097(4)	0.32304(2)	0.03814(12)
As(2)	0.72132(4)	0.12095(3)	0.42802(2)	0.02217(9)
Br(2)	0.46965(5)	0.16359(4)	0.46675(2)	0.03836(11)
C(11)	0.7094(4)	0.1529(3)	0.27308(16)	0.0222(7)
C(12)	0.8819(3)	0.1629(3)	0.28298(18)	0.0240(8)
C(13)	0.9090(4)	0.2550(3)	0.31651(19)	0.0268(9)
C(14)	0.7631(4)	0.3125(3)	0.32754(19)	0.0272(8)
C(15)	0.6461(4)	0.2552(3)	0.30171(18)	0.0224(8)
C(21)	0.7747(4)	-0.0176(3)	0.47783(16)	0.0247(7)
C(22)	0.6761(4)	-0.1125(3)	0.45971(18)	0.0280(8)
C(23)	0.7566(4)	-0.1793(3)	0.4224(2)	0.0295(9)
C(24)	0.9139(4)	-0.1346(3)	0.41366(18)	0.0256(9)
C(25)	0.9284(3)	-0.0426(3)	0.44682(17)	0.0239(8)
C(111)	0.6566(5)	0.1256(4)	0.2073(2)	0.0363(10)
C(121)	0.9978(5)	0.0824(4)	0.2574(2)	0.0379(11)
C(131)	1.0636(5)	0.2961(5)	0.3393(3)	0.0448(12)
C(141)	0.7514(6)	0.4183(4)	0.3634(3)	0.0446(12)
C(151)	0.4781(5)	0.2857(4)	0.3006(3)	0.0401(11)
C(211)	0.7829(6)	0.0106(4)	0.54728(19)	0.0395(10)
C(221)	0.5113(5)	-0.1277(5)	0.4816(3)	0.0489(13)
C(231)	0.7033(6)	-0.2834(4)	0.3917(3)	0.0486(12)
C(241)	1.0360(6)	-0.1881(4)	0.3737(3)	0.0454(11)
C(251)	1.0708(4)	0.0278(4)	0.4570(3)	0.0419(11)

Tabelle 6.10.B: Bindungslängen [pm] für C₂₀H₃₀As₂Br₂.

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungslänge
As(1)-C(11)	204.7(3)	C(14)-C(141)	150.1(6)
As(1)-Br(1)	237.8(1)	C(15)-C(151)	149.6(5)
As(1)-As(2)	247.3(1)	C(21)-C(22)	148.6(5)
As(2)-C(21)	204.6(4)	C(21)-C(25)	151.3(4)
As(2)-Br(2)	238.1(1)	C(21)-C(211)	152.3(5)
C(11)-C(15)	149.1(5)	C(22)-C(23)	133.3(5)
C(11)-C(12)	150.8(4)	C(22)-C(221)	150.8(5)
C(11)-C(111)	151.4(5)	C(23)-C(24)	147.4(5)
C(12)-C(13)	135.1(5)	C(23)-C(231)	149.9(6)
C(12)-C(121)	150.3(5)	C(24)-C(25)	133.1(5)
C(13)-C(14)	145.9(5)	C(24)-C(241)	150.3(6)
C(13)-C(131)	150.6(5)	C(25)-C(251)	151.3(5)
C(14)-C(15)	134.5(5)		

Tabelle 6.10.C: Bindungswinkel [°] für C₂₀H₃₀As₂Br₂.

Bindung	Bindungswinkel	Bindung	Bindungswinkel
C(11)-As(1)-Br(1)	101.18(9)	C(14)-C(15)-C(11)	109.0(3)
C(11)-As(1)-As(2)	94.50(10)	C(14)-C(15)-C(151)	127.2(4)
Br(1)-As(1)-As(2)	105.260(19)	C(11)-C(15)-C(151)	123.8(4)
C(21)-As(2)-Br(2)	101.80(9)	C(22)-C(21)-C(25)	103.4(3)
C(21)-As(2)-As(1)	93.79(10)	C(22)-C(21)-C(211)	117.1(3)
Br(2)-As(2)-As(1)	104.800(18)	C(25)-C(21)-C(211)	115.5(3)
C(15)-C(11)-C(12)	103.7(3)	C(22)-C(21)-As(2)	112.1(2)
C(15)-C(11)-C(111)	117.0(3)	C(25)-C(21)-As(2)	97.8(2)
C(12)-C(11)-C(111)	116.4(3)	C(211)-C(21)-As(2)	109.3(3)

Bindung	Bindungswinkel	Bindung	Bindungswinkel
C(15)-C(11)-As(1)	111.6(2)	C(23)-C(22)-C(21)	109.3(3)
C(12)-C(11)-As(1)	97.3(2)	C(23)-C(22)-C(221)	127.0(4)
C(111)-C(11)-As(1)	109.1(3)	C(21)-C(22)-C(221)	123.7(4)
C(13)-C(12)-C(121)	128.2(3)	C(22)-C(23)-C(24)	109.3(3)
C(13)-C(12)-C(11)	108.2(3)	C(22)-C(23)-C(231)	128.1(4)
C(121)-C(12)-C(11)	123.6(4)	C(24)-C(23)-C(231)	122.6(4)
C(12)-C(13)-C(14)	109.5(3)	C(25)-C(24)-C(23)	109.2(3)
C(12)-C(13)-C(131)	126.9(4)	C(25)-C(24)-C(241)	126.9(4)
C(14)-C(13)-C(131)	123.6(4)	C(23)-C(24)-C(241)	123.9(4)
C(15)-C(14)-C(13)	109.4(3)	C(24)-C(25)-C(21)	108.6(3)
C(15)-C(14)-C(141)	127.1(3)	C(24)-C(25)-C(251)	129.0(3)
C(13)-C(14)-C(141)	123.5(3)	C(21)-C(25)-C(251)	122.3(3)

Tabelle 6.10.D: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\times 10^{-20} \text{ m}^2$) für C₂₀H₃₀As₂Br₂. Der anisotrope Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2[\mathbf{h}^2\mathbf{a}^2*\mathbf{U}_{11} + \dots + 2\mathbf{h}\mathbf{k}\mathbf{a}*\mathbf{b}*\mathbf{U}_{12}]$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
As(1)	0.02204(16)	0.02136(18)	0.0213(2)	-0.00173(18)	-0.00057(13)	-0.00107(13)
Br(1)	0.02479(16)	0.0481(3)	0.0415(3)	-0.0013(2)	-0.00237(15)	-0.01212(17)
As(2)	0.02468(15)	0.02123(18)	0.0206(2)	-0.00190(18)	-0.00002(15)	-0.00043(15)
Br(2)	0.03438(19)	0.0409(3)	0.0398(3)	-0.0054(2)	0.00971(19)	0.01174(18)
C(11)	0.0239(15)	0.0226(19)	0.0201(19)	0.0046(16)	0.0011(13)	-0.0024(14)
C(12)	0.0197(16)	0.030(2)	0.022(2)	0.0017(18)	0.0025(13)	0.0023(14)
C(13)	0.0241(16)	0.031(2)	0.025(2)	0.0004(19)	0.0014(14)	-0.0064(15)
C(14)	0.0327(18)	0.0233(19)	0.026(2)	0.0007(18)	0.0022(16)	0.0005(14)
C(15)	0.0211(17)	0.0213(19)	0.025(2)	0.0078(17)	0.0012(13)	0.0034(14)
C(21)	0.0301(15)	0.0247(19)	0.0194(18)	0.0030(17)	0.0010(13)	0.0056(15)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(22)	0.0271(17)	0.028(2)	0.029(2)	0.012(2)	0.0027(15)	0.0016(16)
C(23)	0.0309(19)	0.0215(19)	0.036(2)	0.004(2)	-0.0061(17)	-0.0008(15)
C(24)	0.0269(16)	0.023(2)	0.027(2)	-0.0007(18)	-0.0041(14)	0.0075(14)
C(25)	0.0228(17)	0.026(2)	0.023(2)	0.0017(16)	-0.0008(12)	0.0023(14)
C(111)	0.038(2)	0.040(3)	0.030(2)	0.000(2)	-0.0074(17)	-0.008(2)
C(121)	0.033(2)	0.038(3)	0.043(3)	-0.007(2)	0.0076(18)	0.0044(18)
C(131)	0.032(2)	0.048(3)	0.054(3)	-0.002(3)	-0.008(2)	-0.0114(19)
C(141)	0.057(3)	0.031(2)	0.047(3)	-0.008(2)	0.006(2)	-0.002(2)
C(151)	0.0238(19)	0.040(3)	0.057(3)	0.017(2)	0.0051(19)	0.0117(18)
C(211)	0.054(2)	0.044(3)	0.021(2)	0.001(2)	-0.0032(18)	0.013(2)
C(221)	0.040(2)	0.047(3)	0.060(4)	0.024(3)	0.014(2)	-0.010(2)
C(231)	0.054(3)	0.031(3)	0.061(4)	-0.003(2)	-0.016(2)	-0.008(2)
C(241)	0.047(2)	0.041(3)	0.048(3)	-0.007(2)	0.010(2)	0.012(2)
C(251)	0.028(2)	0.044(3)	0.054(3)	-0.004(3)	-0.0022(17)	-0.0017(19)

Tabelle 6.10.E: Wasserstoffatomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (*
10⁻²⁰ m²) für C₂₀H₃₀As₂Br₂.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(111)	0.549(5)	0.107(4)	0.205(2)	0.043(7)
H(112)	0.676(4)	0.189(4)	0.181(2)	0.043(7)
H(113)	0.695(5)	0.058(4)	0.196(2)	0.043(7)
H(121)	0.981(6)	0.006(5)	0.269(3)	0.075(10)
H(122)	1.087(7)	0.108(5)	0.260(3)	0.075(10)
H(123)	0.997(6)	0.084(4)	0.209(3)	0.075(10)
H(131)	1.141(5)	0.246(4)	0.326(3)	0.063(9)
H(132)	1.086(5)	0.377(5)	0.322(2)	0.063(9)

Atom	x	y	z	U(eq)
H(133)	1.074(6)	0.299(5)	0.380(3)	0.063(9)
H(141)	0.649(6)	0.447(5)	0.366(3)	0.068(10)
H(142)	0.789(7)	0.418(5)	0.392(3)	0.068(10)
H(143)	0.804(6)	0.481(5)	0.339(3)	0.068(10)
H(151)	0.440(6)	0.289(4)	0.260(3)	0.064(9)
H(152)	0.448(5)	0.366(5)	0.309(2)	0.064(9)
H(153)	0.415(6)	0.244(4)	0.318(3)	0.064(9)
H(211)	0.694(6)	0.030(4)	0.563(2)	0.059(8)
H(212)	0.831(5)	-0.039(4)	0.572(3)	0.059(8)
H(213)	0.837(6)	0.075(5)	0.559(3)	0.059(8)
H(221)	0.489(6)	-0.198(5)	0.487(3)	0.081(11)
H(222)	0.513(6)	-0.105(5)	0.525(3)	0.081(11)
H(223)	0.446(7)	-0.098(5)	0.458(3)	0.081(11)
H(231)	0.607(8)	-0.304(6)	0.400(3)	0.105(14)
H(232)	0.683(8)	-0.281(6)	0.350(4)	0.105(14)
H(233)	0.748(7)	-0.359(6)	0.409(3)	0.105(14)
H(241)	1.004(6)	-0.194(5)	0.330(3)	0.082(10)
H(242)	1.055(6)	-0.268(5)	0.384(3)	0.082(10)
H(243)	1.134(6)	-0.159(5)	0.377(3)	0.082(10)
H(251)	1.125(6)	-0.006(5)	0.497(3)	0.078(10)
H(252)	1.134(6)	0.007(5)	0.431(3)	0.078(10)
H(253)	1.051(6)	0.096(5)	0.451(3)	0.078(10)

6.11 Vorläufige Tabellen zur Strukturbestimmung von (TCpAsI)₂

Kristalldaten:

Habitus, Farbe	Prisma, rot
Abmessungen	0.12 x 0.15 x 0.18 mm
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$, $Z = 1$
Gitterkonstanten	$a = 857.95(9)$ pm, $\alpha = 111.13(1)^\circ$ $b = 877.60(15)$ pm, $\beta = 96.17(1)^\circ$ $c = 879.5(1)$ pm, $\gamma = 116.11(1)^\circ$
Zellvolumen	$525.9(2) \times 10^{-30}$ m ³
Zellbestimmung	25 Reflexe 17.0 bis 19.6 ° θ
Summenformel, Molmasse	C ₁₈ H ₂₆ As ₂ I ₂ , 646.03 g/mol
F(000)	306
Röntgendichte (berechnet)	2.040 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	6.11 mm ⁻¹

Datensammlung:

Diffraktometertyp	Enraf Nonius CAD4
Wellenlänge	Mo-K α (71.073 pm)
Meßtemperatur	203(5) K
Gemessener θ-Bereich	2.6 bis 30.0 °
Indexbereich	$0 \leq h \leq 11$, $-11 \leq k \leq 10$, $-12 \leq l \leq 0$
Meßzeit pro Reflex	Max. 30 s
Scanmodus	ω -Scans
Scanwinkel / -breite	$(1.50 + 0.80 \text{ tg}\theta)^\circ$
Kontrollreflexe	3 Refl. alle 120 min.
Meßsoftware	CAD4 EXPRESS
Zellverfeinerung	CAD4 EXPRESS
Datenreduktion	XCAD4 (Harms, 1997)

Auswertung:

Anzahl gemessener Reflexe	1571
symmetrieunabhängige beobachtete	1564 [$R_{\text{int}} = 0.0058$]
verwendete	1032 [$I > 2\sigma(I)$]
Absorptionskorrektur	1564
Max. und min. Transmission	semiempirisch aus Ψ -Scans
Größtes e-Max. und -Min.	0.754 und 0.611
Lösungsweg	0.87 und $-0.59 \times 10^{30} \text{ e/m}^3$
Verfeinerungsmethode	Direkte Methoden und Differenzfouriersynthesen
Behandlung der H-Atome	Vollmatrix-Verfeinerung an F^2
Benutzte Programme	berechnet, Verfeinerung der Wasserstoffatomen nach dem Reitermodell
Daten / Parameter	SHELXS-96 (Sheldrick, 1996)
Gewichtungsschema	SHELXL-96 (Sheldrick, 1996)
Goodness-of-fit an F^2	1564 / 108
R-Wert (sämtliche Daten, an F^2)	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0708P)^2 + 0.0P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Konventioneller R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	1.004
	$wR_2 = 0.1262$
	$R = 0.0458$

Tabelle 6.11.A: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\cdot 10^{-20} \text{ m}^2$) für C₁₈H₂₆As₂I₂. **U(eq)** wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
I(1)	-0.3408(1)	-0.25709(9)	0.2182(1)	0.0351(4)
As(1)	-0.0009(2)	0.0031(1)	0.3620(2)	0.0247(4)
C(1)	-0.010(2)	0.237(1)	0.416(2)	0.022(5)
C(2)	-0.015(2)	0.261(1)	0.250(2)	0.028(6)
C(3)	-0.165(2)	0.262(1)	0.194(2)	0.035(7)
C(4)	-0.272(2)	0.245(1)	0.317(2)	0.027(6)
C(5)	-0.184(2)	0.234(1)	0.444(2)	0.026(5)
C(21)	0.139(2)	0.284(2)	0.176(2)	0.051(6)
C(31)	-0.219(3)	0.283(2)	0.041(2)	0.049(8)
C(41)	-0.447(2)	0.248(2)	0.292(3)	0.061(9)
C(51)	-0.238(2)	0.223(2)	0.599(2)	0.039(5)

Tabelle 6.11.B: Bindungslängen [pm] für C₁₈H₂₆As₂I₂

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungslänge
I(1)-As(1)	256.5(1)	C(2)-C(21)	150(1)
As(1)-C(1)	197.6(13)	C(3)-C(31)	148(3)
As(1)-As(1)#1	244.6(2)	C(3)-C(4)	150(1)
C(1)-C(2)	152(2)	C(4)-C(5)	134(2)
C(1)-C(5)	153(2)	C(4)-C(41)	150(3)
C(1)-H(11)	118(18)	C(5)-C(51)	151(1)
C(2)-C(3)	134(3)		

Tabelle 6.11.C: Bindungswinkel [°] für C₁₈H₂₆As₂I₂.

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungslänge
C(1)-As(1)-As(1)#1	99.0(3)	C(1)-C(2)-C(21)	121(2)
C(1)-As(1)-I(1)	101.9(4)	C(2)-C(3)-C(31)	128(1)
As(1)#1-As(1)-I(1)	92.81(5)	C(2)-C(3)-C(4)	109(2)
C(2)-C(1)-C(5)	100.6(13)	C(31)-C(3)-C(4)	124(2)
C(2)-C(1)-As(1)	105.6(7)	C(5)-C(4)-C(3)	109(1)
C(5)-C(1)-As(1)	118.0(7)	C(5)-C(4)-C(41)	130(1)
C(2)-C(1)-H(11)	120(6)	C(3)-C(4)-C(41)	122(2)
C(5)-C(1)-H(11)	119(5)	C(4)-C(5)-C(1)	111(1)
As(1)-C(1)-H(11)	93(8)	C(4)-C(5)-C(51)	127(1)
C(3)-C(2)-C(1)	111(1)	C(1)-C(5)-C(51)	122(1)
C(3)-C(2)-C(21)	128(2)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1 - x + 1, -y + 2, -z + 2

6.12 Tabellen zur Strukturbestimmung von $(\text{TipCpAsBr})_2$

Kristalldaten:

Habitus, Farbe	Bruchstück, orange
Abmessungen	0.38 x 0.29 x 0.18 mm
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$, $Z = 1$
Gitterkonstanten	$a = 924.3(1)$ pm, $\alpha = 112.432(9)^\circ$ $b = 1079.8(1)$ pm, $\beta = 110.602(8)^\circ$ $c = 1294.4(1)$ pm, $\gamma = 91.494(9)^\circ$
Zellvolumen	$1098.4(2) \cdot 10^{-30}$ m ³
Zellbestimmung	25 Reflexe; 18 bis $21^\circ \theta$
Summenformel, Molmasse	$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{As}_2\text{Br}_2$, 776.46 g/mol
Röntgendichte (berechnet)	1.174 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	3.36 mm ⁻¹

Datensammlung:

Diffraktometertyp	Enraf Nonius CAD4
Wellenlänge	Mo-K α (71.073 pm)
Meßtemperatur	223(2) K
Gemessener θ-Bereich	2.4 to 27.9 θ
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 12$, $0 \leq k \leq 13$, $-16 \leq l \leq 14$
Meßzeit pro Reflex	Max. 30 s
Scanmodus	ω -2 θ -Scans
Scanwinkel / breite	$(0.68 + 0.47 \tan\theta)^\circ$
Kontrollreflexe	3 Reflexe alle 60 min. max. Intensitätsverlust 23 %
Meßsoftware	CAD4 EXPRESS
Zellverfeinerung	CAD4 EXPRESS
Datenreduktion	XCAD4 (Harms 1997)

Auswertung:

Anzahl gemessener Reflexe	5034
symmetrieunabhängige beobachtete	4784 [R(int.) = 0.0373]
verwendete	3441 [I > 2 Σ(I)]
Absorptionskorrektur	4784
Max. und min. Transmission	semiempirisch aus Ψ-Scans
F(000)	0.927 und 0.569
Größtes e-Maximum und -Minimum	440
Lösungsweg	1.59 und -0.53 * 10 ⁻³⁰ e/m ³
Behandlung der H-Atome	Direkte Methoden und Differenzfouriersynthesen
Verfeinerungsmethode	berechnet; H-Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren teilweise verfeinert
Benutzte Programme	Vollmatrixverfeinerung an F ²
	SHELXS-96 (Sheldrick, 1996)
	SHELXL-96 (Sheldrick, 1996)
	PLATON-94
Daten / Einschränkungen / Parameter	4784 / 199
Gewichtungsschema	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0785P)^2 + 0.0P],$
	$P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Goodness-of-fit an F²	1.034
Endgültige R-Werte [I > 2 Σ(I)]	R = 0.0449
R-Werte (sämtliche Daten)	R = 0.0646, wR ₂ = 0.1277

Tabelle 6.12.A: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\cdot 10^{-20} \text{ m}^2$) für C₃₄H₅₈As₂Br₂. **U(eq)** wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
As(1)	0.42821(4)	0.59646(4)	0.48899(4)	0.03847(14)
Br(1)	0.19186(5)	0.43673(4)	0.34310(4)	0.05861(17)
C(1)	0.3626(4)	0.6793(4)	0.6333(3)	0.0363(8)
C(2)	0.2859(4)	0.7916(4)	0.6041(4)	0.0381(8)
C(3)	0.3914(5)	0.9107(4)	0.6735(4)	0.0392(8)
C(4)	0.5385(4)	0.8852(4)	0.7490(4)	0.0396(8)
C(5)	0.5199(5)	0.7528(4)	0.7265(4)	0.0411(9)
C(11)	0.2661(5)	0.5915(4)	0.6648(4)	0.0448(10)
C(12)	0.2462(6)	0.6793(5)	0.7813(5)	0.0593(12)
C(13)	0.3346(6)	0.4691(5)	0.6772(5)	0.0616(13)
C(21)	0.1180(5)	0.7639(4)	0.5124(4)	0.0501(10)
C(22)	0.1076(6)	0.7937(5)	0.4030(5)	0.0638(13)
C(23)	0.0079(5)	0.8368(5)	0.5705(5)	0.0620(13)
C(31)	0.3586(6)	1.0500(4)	0.6799(5)	0.0509(11)
C(32)	0.4688(7)	1.1218(5)	0.6467(6)	0.0732(15)
C(33)	0.3529(7)	1.1399(5)	0.8010(5)	0.0679(14)
C(41)	0.6875(5)	0.9888(5)	0.8363(5)	0.0557(11)
C(42)	0.7477(7)	0.9815(6)	0.9586(5)	0.0914(19)
C(43)	0.8110(6)	0.9687(6)	0.7797(6)	0.0822(17)

Tabelle 6.12.B: Bindungslängen [pm] für C₃₄H₅₈As₂Br₂.

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungslänge
As(1)-C(1)	205.1(4)	C(4)-C(41)	151.2(6)
As(1)-Br(1)	239.33(7)	C(5)-H(51)	93(4)
As(1)-As(1)#1	255.21(7)	C(11)-C(13)	151.9(6)
C(1)-C(5)	147.5(6)	C(11)-C(12)	152.3(6)
C(1)-C(2)	152.4(5)	C(21)-C(23)	153.3(6)
C(1)-C(11)	153.9(5)	C(21)-C(22)	154.1(7)
C(2)-C(3)	135.9(5)	C(31)-C(33)	151.7(7)
C(2)-C(21)	152.1(6)	C(31)-C(32)	151.8(5)
C(3)-C(4)	147.3(5)	C(41)-C(43)	153.9(7)
C(3)-C(31)	151.8(5)	C(41)-C(42)	151.6(8)
C(4)-C(5)	133.8(5)		

Tabelle 6.12.C: Bindungswinkel [°] für C₃₄H₅₈As₂Br₂.

Bindung	Bindungswinkel	Bindung	Bindungswinkel
C(1)-As(1)-Br(1)	99.55(11)	C(4)-C(5)-C(1)	111.1(3)
C(1)-As(1)-As(1)#1	108.06(10)	C(4)-C(5)-H(51)	128(2)
Br(1)-As(1)-As(1)#1	91.09(2)	C(1)-C(5)-H(51)	121(2)
C(5)-C(1)-C(2)	103.0(3)	C(13)-C(11)-C(1)	114.3(3)
C(5)-C(1)-C(11)	116.7(3)	C(13)-C(11)-C(12)	109.5(4)
C(2)-C(1)-C(11)	115.3(3)	C(1)-C(11)-C(12)	109.9(3)
C(5)-C(1)-As(1)	97.3(2)	C(2)-C(21)-C(23)	112.8(4)
C(2)-C(1)-As(1)	99.1(2)	C(2)-C(21)-C(22)	113.0(4)
C(11)-C(1)-As(1)	122.0(3)	C(23)-C(21)-C(22)	111.1(4)
C(3)-C(2)-C(21)	129.8(3)	C(3)-C(31)-C(33)	111.9(4)
C(3)-C(2)-C(1)	108.2(3)	C(3)-C(31)-C(32)	113.7(4)

Bindung	Bindungswinkel	Bindung	Bindungswinkel
C(21)-C(2)-C(1)	122.1(3)	C(3)-C(4)-C(41)	126.5(3)
C(2)-C(3)-C(4)	109.3(3)	C(33)-C(31)-C(32)	112.0(4)
C(2)-C(3)-C(31)	125.4(4)	C(4)-C(41)-C(43)	109.7(4)
C(4)-C(3)-C(31)	125.2(4)	C(4)-C(41)-C(42)	111.0(4)
C(5)-C(4)-C(3)	108.5(3)	C(43)-C(41)-C(42)	112.3(5)
C(5)-C(4)-C(41)	125.0(4)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1 -x + 1, -y + 1, -z + 1

#2 -x + 2, -y + 3, -z + 2

Tabelle 6.12.D: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\times 10^{-20} \text{ m}^2$) für C₃₄H₅₈As₂Br₂. Der anisotrope Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2[\mathbf{h}^2\mathbf{a}^2*U_{11} + \dots + 2\mathbf{hka}*\mathbf{b}*U_{12}]$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
As(1)	0.0401(2)	0.0318(2)	0.0511(3)	0.0211(2)	0.0215(2)	0.01652(16)
Br(1)	0.0407(2)	0.0519(3)	0.0581(3)	0.0076(2)	0.0077(2)	0.0157(2)
C(1)	0.043(2)	0.027(2)	0.042(2)	0.012(2)	0.022(2)	0.012(2)
C(2)	0.039(2)	0.033(2)	0.046(2)	0.016(2)	0.020(2)	0.017(2)
C(3)	0.047(2)	0.026(2)	0.052(2)	0.017(2)	0.027(2)	0.017(2)
C(4)	0.043(2)	0.029(2)	0.043(2)	0.009(2)	0.020(2)	0.010(2)
C(5)	0.041(2)	0.039(2)	0.047(2)	0.019(2)	0.019(2)	0.017(2)
C(11)	0.040(2)	0.037(2)	0.060(3)	0.024(2)	0.018(2)	0.010(2)
C(12)	0.067(3)	0.059(3)	0.073(3)	0.032(3)	0.044(3)	0.026(2)
C(13)	0.075(3)	0.048(3)	0.090(4)	0.042(3)	0.047(3)	0.024(2)
C(21)	0.039(2)	0.036(2)	0.071(3)	0.020(2)	0.018(2)	0.017(2)
C(22)	0.065(3)	0.061(3)	0.064(3)	0.032(3)	0.017(2)	0.031(2)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(23)	0.042(2)	0.061(3)	0.087(4)	0.033(3)	0.027(2)	0.028(2)
C(31)	0.065(3)	0.033(2)	0.064(3)	0.023(2)	0.032(2)	0.022(2)
C(32)	0.100(4)	0.043(3)	0.100(4)	0.039(3)	0.059(4)	0.023(3)
C(33)	0.092(4)	0.043(3)	0.077(3)	0.021(2)	0.045(3)	0.036(3)
C(41)	0.049(2)	0.036(2)	0.064(3)	0.006(2)	0.019(2)	0.006(2)
C(42)	0.093(4)	0.077(4)	0.060(3)	0.003(3)	0.010(3)	-0.007(3)
C(43)	0.060(3)	0.069(4)	0.104(5)	0.017(3)	0.040(3)	-0.005(3)

Tabelle 6.12.E: Wasserstoffatomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\times 10^{-20} \text{ m}^2$) für C₃₄H₅₈As₂Br₂.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(51)	0.591(4)	0.707(4)	0.762(3)	0.032(9)
H(111)	0.188(5)	0.556(5)	0.608(4)	0.051(7)
H(121)	0.178	0.625	0.797	0.059(5)
H(122)	0.200	0.756	0.773	0.059(5)
H(123)	0.348	0.712	0.849	0.059(5)
H(131)	0.271	0.422	0.702	0.059(5)
H(132)	0.442	0.499	0.738	0.059(5)
H(133)	0.335	0.407	0.600	0.059(5)
H(211)	0.072(5)	0.672(5)	0.476(4)	0.051(7)
H(221)	0.184	0.752	0.372	0.088(4)
H(222)	0.130	0.891	0.429	0.088(4)
H(223)	0.003	0.757	0.340	0.088(4)
H(231)	0.008	0.809	0.634	0.088(4)
H(232)	-0.098	0.813	0.509	0.088(4)

Atom	x	y	z	U(eq)
H(233)	0.044	0.935	0.606	0.088(4)
H(311)	0.273(5)	1.036(5)	0.627(4)	0.051(7)
H(321)	0.450	1.072	0.562	0.088(4)
H(322)	0.577	1.126	0.696	0.088(4)
H(323)	0.449	1.214	0.661	0.088(4)
H(331)	0.278	1.093	0.817	0.088(4)
H(332)	0.321	1.224	0.799	0.088(4)
H(333)	0.456	1.161	0.865	0.088(4)
H(411)	0.673(5)	1.075(5)	0.845(4)	0.051(7)
H(421)	0.664	0.988	0.9888	0.088(4)
H(422)	0.835	1.056	1.016	0.088(4)
H(423)	0.783	0.896	0.950	0.088(4)
H(431)	0.766	0.970	0.700	0.088(4)
H(432)	0.843	0.882	0.771	0.088(4)
H(433)	0.902	1.042	0.832	0.088(4)

6.13 Tabellen zur Strukturbestimmung von $(\text{Cp}^* \text{AsNMe})_2$ ¹⁷⁰

Kristalldaten:

Empirische Summenformel	$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{As}_2\text{N}_2$
molare Masse	278.36 g/mol
Habitus, Farbe	Quader, gelb
Kristallgröße	0.42 x 0.16 x 0.12 mm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$, $Z = 4$
Gitterkonstanten	$a = 8.4826(1)$ pm $b = 18.0319(3)$ pm; $\beta = 101.297(1)^\circ$ $c = 15.5600(1)$ pm
Zellvolumen	$2333.90(5) \times 10^{-30} \text{ m}^3$
Röntgendichte (berechnet)	1.361 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	2.872 mm^{-1}
F(000)	992

Datensammlung:

Diffraktometertyp	Siemens SMART
Temperatur	150.0(2) K
Strahlung	Mo-K α (71.073 pm)
Scanmodus	ω -Scans
Scanschrittweite (in ω)	0.3°
Zeitintervall	30 s
Winkelbereich	1.8 bis 27.5°
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 10$, $-23 \leq k \leq 21$, $-20 \leq l \leq 20$
Datenreduktion	Siemens SAINT (Siemens Analytical X-Ray Instruments, 1995)

¹⁷⁰ Die Lösung und Verfeinerung der Kristallstruktur von $(\text{Cp}^* \text{AsNMe})_2$ erfolgte durch: A. V. Churakov, Dep. of Chemistry, University of Durham, Science Lab. South Road, Durham, DH1 3LE, England.

Auswertung:

Anzahl gemessener Reflexe	16643
symmetrieunabhängige	5322 [R(int) = 0.0361]
Absorptionskorrektur	aus tatsächlicher Kristallform (SHELXTL-Plus)
Min. und max. Transmission	0.484 und 0.732
Lösungsmethode	Direkte Methoden
Verfeinerungsmethode	Vollmatrixverfeinerung an F ² (SHELXL-93)
Benutzte Programme	SHELXL-86 SHELXL-93
Behandlung der H-Atome	berechnet; (d(C-H) = 96 pm); U _{iso} wurde zu 1.2 x U _{eq} des jeweiligen Kohlenstoffatoms festgesetzt
Daten / Parameter	5001 / 343
Goodness-of-fit an F²	0.989
Endgültige R-Werte	R = 0.0282, wR ₂ = 0.0627 [I > 2 Σ(I)] R = 0.0417, wR ₂ = 0.0746 (alle Daten)
Extinktionskoeffizient	0.0004(2)
Größtes e-Maximum und-Minimum	0.458 und -0.522 10 ⁻³⁰ e/m ³

Tabelle 6.13.A: Atomkoordinaten und äquivalente isotr. Temperaturfaktoren (* 10⁻²⁰ m²) für C₂₂H₃₆As₂N₂. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
As(1)	0.0417(1)	0.0911(1)	0.9733(1)	0.023(1)
As(2)	-0.0201(1)	0.0283(1)	0.8053(1)	0.025(1)
N(1)	0.1602(2)	0.0558(1)	0.8912(1)	0.026(1)
N(2)	-0.1132(2)	0.0993(1)	0.8689(1)	0.026(1)
C(31)	0.2861(3)	-0.0001(2)	0.9195(2)	0.036(1)
C(32)	-0.2865(3)	0.1001(2)	0.8673(2)	0.043(1)

Atom	x	y	z	U(eq)
C(11)	0.1180(3)	0.2011(1)	1.0010(2)	0.033(1)
C(12)	0.2717(3)	0.1772(2)	1.0542(2)	0.043(1)
C(13)	0.2521(4)	0.1675(2)	1.1371(2)	0.051(1)
C(14)	0.0928(5)	0.1920(1)	1.1442(2)	0.051(1)
C(15)	0.0135(3)	0.2149(1)	1.0637(2)	0.038(1)
C(16)	0.1063(5)	0.2485(2)	0.9198(2)	0.057(1)
C(17)	0.4216(4)	0.1687(2)	1.0164(3)	0.080(1)
C(18)	0.3734(6)	0.1368(2)	1.2127(3)	0.108(2)
C(19)	0.0294(7)	0.1920(2)	1.2280(2)	0.101(2)
C(20)	-0.1503(4)	0.2487(2)	1.0400(3)	0.073(1)
C(21A)	0.0066(12)	0.0902(5)	0.6943(7)	0.018(2)
C(22A)	-0.1405(38)	0.0521(12)	0.6353(15)	0.033(4)
C(23A)	-0.0952(14)	-0.0117(6)	0.6046(7)	0.037(2)
C(24A)	0.0765(14)	-0.0186(5)	0.6309(5)	0.033(2)
C(25A)	0.1381(11)	0.0417(4)	0.6780(5)	0.029(2)
C(26A)	0.0217(10)	0.1724(4)	0.7019(6)	0.041(2)
C(27A)	-0.3050(10)	0.0898(6)	0.6207(5)	0.061(3)
C(28A)	-0.2051(10)	-0.0677(4)	0.5524(4)	0.062(2)
C(29A)	0.1684(10)	-0.0858(3)	0.6072(4)	0.061(2)
C(30A)	0.3110(7)	0.0617(4)	0.7109(4)	0.050(2)
C(21B)	0.0119(24)	0.0717(7)	0.6835(11)	0.036(4)
C(22B)	-0.1501(49)	0.0667(16)	0.6435(18)	0.021(3)
C(23B)	-0.1592(15)	-0.0013(11)	0.6036(11)	0.032(3)
C(24B)	-0.0045(17)	-0.0348(6)	0.6125(7)	0.038(2)
C(25B)	0.1080(12)	0.0089(8)	0.6608(7)	0.040(3)
C(26B)	0.0934(17)	0.1490(6)	0.7031(7)	0.078(4)
C(27B)	-0.2781(17)	0.1219(7)	0.6443(6)	0.062(4)
C(28B)	-0.3172(12)	-0.0362(6)	0.5532(6)	0.070(3)
C(29B)	0.0204(16)	-0.1106(5)	0.5733(6)	0.083(4)
C(30B)	0.2832(11)	-0.13(10)	0.6846(6)	0.111(5)

Tabelle 6.13.B: Bindungslängen [pm] für C₂₂H₃₆As₂N₂.

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungslänge
As(1)-N(1)	1.885(2)	C(21A)-C(25A)	1.478(11)
As(1)-N(2)	1.885(2)	C(21A)-C(26A)	1.490(11)
As(1)-C(11)	2.105(2)	C(21A)-C(22A)	1.56(3)
As(1)-As(2)	2.8029(3)	C(22A)-C(23A)	1.33(2)
As(2)-N(2)	1.883(2)	C(22A)-C(27A)	1.53(3)
As(2)-N(1)	1.889(2)	C(23A)-C(24A)	1.439(13)
As(2)-C(21A)	2.107(12)	C(23A)-C(28A)	1.501(12)
As(2)-C(21B)	2.12(2)	C(24A)-C(25A)	1.357(9)
N(1)-C(31)	1.472(3)	C(24A)-C(29A)	1.525(11)
N(2)-C(32)	1.465(3)	C(25A)-C(30A)	1.500(10)
C(11)-C(15)	1.461(4)	C(21B)-C(22B)	1.40(4)
C(11)-C(12)	1.465(4)	C(21B)-C(25B)	1.48(2)
C(11)-C(16)	1.512(4)	C(21B)-C(26B)	1.56(2)
C(12)-C(13)	1.345(4)	C(22B)-C(23B)	1.37(3)
C(12)-C(17)	1.509(4)	C(22B)-C(27B)	1.48(3)
C(13)-C(14)	1.445(5)	C(23B)-C(24B)	1.426(12)
C(13)-C(18)	1.509(4)	C(23B)-C(28B)	1.55(2)
C(14)-C(15)	1.365(4)	C(24B)-C(25B)	1.35(2)
C(14)-C(19)	1.504(4)	C(24B)-C(29B)	1.528(14)
C(15)-C(20)	1.496(4)	C(25B)-C(30B)	1.471(13)

Tabelle 6.13.C: Bindungswinkel [°] für C₂₂H₃₆As₂N₂.

Bindung	Bindungswinkel	Bindung	Bindungswinkel
N(1)-As(1)-N(2)	79.38(8)	C(11)-C(15)-C(20)	124.1(3)
N(1)-As(1)-C(11)	105.87(9)	C(25A)-C(21A)-C(26A)	123.1(8)
N(2)-As(1)-C(11)	103.75(9)	C(25A)-C(21A)-C(22A)	100.5(10)
N(1)-As(1)-As(2)	42.10(6)	C(26A)-C(21A)-C(22A)	122.2(10)
N(2)-As(1)-As(2)	41.93(6)	C(25A)-C(21A)-As(2)	91.9(6)
C(11)-As(1)-As(2)	124.46(7)	C(26A)-C(21A)-As(2)	118.9(6)
N(2)-As(2)-N(1)	79.32(8)	C(22A)-C(21A)-As(2)	92.7(10)
N(2)-As(2)-C(21A)	101.1(2)	C(23A)-C(22A)-C(27A)	131(2)
N(1)-As(2)-C(21A)	103.8(3)	C(23A)-C(22A)-C(21A)	110(2)
N(2)-As(2)-C(21B)	111.0(3)	C(27A)-C(22A)-C(21A)	119.6(13)
N(1)-As(2)-C(21B)	107.9(5)	C(22A)-C(23A)-C(24A)	109(2)
N(2)-As(2)-As(1)	41.97(6)	C(22A)-C(23A)-C(28A)	126(2)
N(1)-As(2)-As(1)	41.98(6)	C(24A)-C(23A)-C(28A)	125.7(9)
C(21A)-As(2)-As(1)	121.3(2)	C(25A)-C(24A)-C(23A)	110.2(11)
C(21B)-As(2)-As(1)	130.7(3)	C(25A)-C(24A)-C(29A)	127.3(11)
C(31)-N(1)-As(1)	118.7(2)	C(23A)-C(24A)-C(29A)	122.5(9)
C(31)-N(1)-As(2)	118.1(2)	C(24A)-C(25A)-C(21A)	110.1(10)
As(1)-N(1)-As(2)	95.92(8)	C(24A)-C(25A)-C(30A)	128.6(10)
C(32)-N(2)-As(2)	121.4(2)	C(21A)-C(25A)-C(30A)	121.3(6)
C(32)-N(2)-As(1)	122.9(2)	C(22B)-C(21B)-C(25B)	112.6(14)
As(2)-N(2)-As(1)	96.10(9)	C(22B)-C(21B)-C(26B)	120(2)
C(15)-C(11)-C(12)	105.2(2)	C(25B)-C(21B)-C(26B)	119(2)
C(15)-C(11)-C(16)	120.8(3)	C(22B)-C(21B)-As(2)	95(2)
C(12)-C(11)-C(16)	122.9(3)	C(25B)-C(21B)-As(2)	95.9(9)
C(15)-C(11)-As(1)	95.4(2)	C(26B)-C(21B)-As(2)	106.6(8)
C(12)-C(11)-As(1)	92.4(2)	C(23B)-C(22B)-C(21B)	103(2)
C(16)-C(11)-As(1)	113.2(2)	C(23B)-C(22B)-C(27B)	129(3)
C(13)-C(12)-C(11)	108.4(3)	C(21B)-C(22B)-C(27B)	128(2)
C(13)-C(12)-C(17)	129.2(3)	C(22B)-C(23B)-C(24B)	112(2)

Bindung	Bindungswinkel	Bindung	Bindungswinkel
C(11)-C(12)-C(17)	122.3(3)	C(22B)-C(23B)-C(28B)	124(2)
C(12)-C(13)-C(14)	109.1(3)	C(24B)-C(23B)-C(28B)	124(2)
C(12)-C(13)-C(18)	127.0(4)	C(25B)-C(24B)-C(23B)	110.1(14)
C(14)-C(13)-C(18)	123.9(4)	C(25B)-C(24B)-C(29B)	127.4(13)
C(15)-C(14)-C(13)	108.8(3)	C(23B)-C(24B)-C(29B)	123(2)
C(15)-C(14)-C(19)	126.8(4)	C(24B)-C(25B)-C(21B)	102.6(10)
C(13)-C(14)-C(19)	124.4(4)	C(24B)-C(25B)-C(30B)	129.6(14)
C(14)-C(15)-C(11)	107.9(2)	C(21B)-C(25B)-C(30B)	128(2)
C(14)-C(15)-C(20)	128.0(3)		

Tabelle 6.13.D: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\times 10^{-20} \text{ m}^2$) für C₂₂H₃₆As₂N₂. Der anisotrope Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^2*U_{11} + \dots + 2hka*b*U_{12}]$

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
As(1)	0.024(1)	0.023(1)	0.022(1)	0.001(1)	0.005(1)	-0.003(1)
As(2)	0.025(1)	0.027(1)	0.022(1)	0.001(1)	0.004(1)	-0.002(1)
N(1)	0.022(1)	0.032(1)	0.025(1)	0.001(1)	0.004(1)	0.001(1)
N(2)	0.023(1)	0.031(1)	0.026(1)	0.001(1)	0.005(1)	0.000(1)
C(31)	0.030(1)	0.042(1)	0.034(1)	0.005(1)	0.004(1)	0.006(1)
C(32)	0.024(1)	0.068(2)	0.038(1)	0.002(1)	0.006(1)	0.002(1)
C(11)	0.036(1)	0.028(1)	0.033(1)	-0.001(1)	0.006(1)	-0.011(1)
C(12)	0.030(1)	0.034(1)	0.061(2)	-0.015(1)	0.000(1)	-0.009(1)
C(13)	0.066(2)	0.027(1)	0.048(2)	-0.004(1)	-0.021(2)	-0.009(1)
C(14)	0.098(3)	0.024(1)	0.036(1)	-0.010(1)	0.028(2)	-0.019(1)
C(15)	0.042(2)	0.020(1)	0.056(2)	-0.004(1)	0.019(1)	-0.003(1)
C(16)	0.090(3)	0.042(2)	0.039(2)	0.005(1)	0.010(2)	-0.028(2)
C(17)	0.035(2)	0.070(2)	0.136(4)	-0.038(2)	0.021(2)	-0.018(2)
C(18)	0.146(4)	0.051(2)	0.088(3)	0.005(2)	-0.077(3)	-0.019(2)
C(19)	0.216(6)	0.048(2)	0.058(2)	-0.016(2)	0.074(3)	-0.035(3)
C(20)	0.051(2)	0.040(2)	0.132(4)	-0.013(2)	0.025(2)	0.007(2)

	U₁₁	U₂₂	U₃₃	U₂₃	U₁₃	U₁₂
C(21A)	0.024(3)	0.013(4)	0.014(3)	-0.011(3)	0.001(2)	-0.001(3)
C(22A)	0.036(5)	0.034(11)	0.028(6)	0.002(6)	0.005(4)	0.003(7)
C(23A)	0.062(9)	0.035(6)	0.016(3)	-0.006(3)	0.009(6)	-0.012(6)
C(24A)	0.054(6)	0.032(5)	0.015(4)	0.002(3)	0.010(4)	0.004(4)
C(25A)	0.038(4)	0.031(4)	0.020(3)	0.002(3)	0.012(3)	0.008(3)
C(26A)	0.068(4)	0.023(3)	0.037(3)	0.005(2)	0.022(3)	0.004(2)
C(27A)	0.034(3)	0.112(9)	0.033(4)	0.005(4)	0.001(3)	0.011(4)
C(28A)	0.098(5)	0.061(4)	0.024(2)	-0.006(3)	0.002(3)	-0.037(4)
C(29A)	0.113(6)	0.040(3)	0.040(3)	0.002(2)	0.041(4)	0.026(3)
C(30A)	0.031(3)	0.080(4)	0.041(3)	0.015(3)	0.012(2)	0.004(3)
C(21B)	0.078(8)	0.016(7)	0.020(4)	-0.016(4)	0.021(4)	-0.022(5)
C(22B)	0.040(7)	0.014(6)	0.009(4)	0.001(4)	0.008(4)	0.007(5)
C(23B)	0.046(7)	0.034(5)	0.019(3)	0.007(3)	0.013(5)	0.001(6)
C(24B)	0.059(8)	0.030(5)	0.030(5)	0.004(4)	0.023(6)	0.012(5)
C(25B)	0.027(6)	0.073(12)	0.021(7)	0.011(6)	0.007(5)	0.011(8)
C(26B)	0.138(13)	0.065(8)	0.030(4)	-0.002(5)	0.016(7)	-0.063(8)
C(27B)	0.078(9)	0.082(8)	0.026(5)	0.020(5)	0.011(5)	0.047(7)
C(28B)	0.072(6)	0.096(8)	0.038(4)	0.000(5)	0.000(4)	-0.037(5)
C(29B)	0.163(11)	0.048(5)	0.055(5)	0.010(4)	0.061(7)	0.042(6)
C(30B)	0.039(5)	0.249(17)	0.050(6)	0.054(9)	0.017(4)	0.027(8)

Tabelle 6.13.E: Wasserstoffatomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (*
10⁻²⁰ m²) für C₂₂H₃₆As₂N₂.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(31A)	0.3281(14)	0.0051(6)	0.9825(3)	0.043
H(31B)	0.3735(10)	0.0072(6)	0.8874(8)	0.043
H(31C)	0.2405(6)	-0.0498(2)	0.9073(10)	0.043
H(32A)	-0.3395(4)	0.1337(8)	0.8210(8)	0.052
H(32B)	-0.3059(3)	0.1174(10)	0.9240(4)	0.052
H(32C)	-0.3300(5)	0.0500(3)	0.8558(12)	0.052
H(16A)	0.1272(25)	0.3004(2)	0.9370(2)	0.068
H(16B)	-0.0018(9)	0.2440(9)	0.8837(7)	0.068
H(16C)	0.1859(17)	0.2317(8)	0.8861(7)	0.068
H(17A)	0.5022(12)	0.1406(12)	0.10574(8)	0.096
H(17B)	0.4645(18)	0.2178(2)	1.0069(16)	0.096
H(17C)	0.3954(7)	0.1422(13)	0.9605(8)	0.096
H(18A)	0.4798(10)	0.1358(17)	1.1970(8)	0.130
H(18B)	0.3424(23)	0.0864(8)	1.2259(15)	0.130
H(18C)	0.3770(29)	0.1683(11)	1.2644(6)	0.130
H(19A)	-0.0809(14)	0.2111(16)	1.2165(5)	0.121
H(19B)	0.0975(22)	0.2237(14)	1.2712(7)	0.121
H(19C)	0.0303(35)	0.1413(3)	1.2507(11)	0.121
H(20A)	-0.2180(10)	0.2297(10)	1.0794(10)	0.088
H(20B)	-0.1987(12)	0.2359(11)	0.9794(6)	0.088
H(20C)	-0.1416(5)	0.3028(2)	1.0458(16)	0.088
H(26A)	0.0271(39)	0.1936(4)	0.6445(7)	0.049
H(26B)	0.1198(22)	0.1851(4)	0.7440(16)	0.049
H(26C)	-0.0719(21)	0.1926(4)	0.7222(21)	0.049
H(27A)	-0.3810(17)	0.0620(14)	0.5768(21)	0.073
H(27B)	-0.2955(15)	0.1406(9)	0.6000(26)	0.073
H(27C)	-0.3439(24)	0.0909(21)	0.6759(8)	0.073
H(28A)	-0.3150(13)	-0.0480(11)	0.0394(26)	0.075

Atom	x	y	z	U(eq)
H(28B)	-0.2030(43)	-0.1136(10)	0.5863(12)	0.075
H(28C)	-0.1692(33)	-0.0780(19)	0.4975(14)	0.075
H(29A)	0.2838(11)	-0.0785(10)	0.6290(24)	0.073
H(29B)	0.1478(40)	-0.0917(14)	0.5433(4)	0.073
H(29C)	0.1327(36)	-0.1303(5)	0.6339(22)	0.073
H(30A)	0.3766(9)	0.0166(4)	0.7173(22)	0.060
H(30B)	0.3223(9)	0.0865(18)	0.7678(11)	0.060
H(30C)	0.3471(13)	0.0951(16)	0.6690(12)	0.060
H(26D)	0.1103(74)	0.1714(17)	0.6482(9)	0.093
H(26E)	0.1972(39)	0.1429(7)	0.7431(34)	0.093
H(26F)	0.0240(39)	0.1812(13)	0.7302(40)	0.093
H(27D)	-0.3833(17)	0.0977(9)	0.6287(34)	0.074
H(27E)	-0.2702(42)	0.1611(16)	0.6018(26)	0.074
H(27F)	-0.2659(42)	0.1436(23)	0.7030(11)	0.074
H(28D)	-0.4059(16)	-0.0011(14)	0.5519(32)	0.084
H(28E)	-0.3396(38)	-0.0819(18)	0.5826(22)	0.084
H(28F)	-0.3061(26)	-0.0476(30)	0.4931(13)	0.084
H(29D)	0.1357(17)	-0.1212(16)	0.5818(38)	0.100
H(29E)	-0.0263(71)	-0.1103(12)	0.5105(10)	0.100
H(29F)	-0.0323(68)	-0.1488(7)	0.6024(30)	0.100
H(30D)	0.3178(17)	-0.0363(35)	0.6437(35)	0.134
H(30E)	0.3118(15)	-0.0210(47)	0.7444(22)	0.134
H(30F)	0.3368(11)	0.0464(12)	0.6815(53)	0.134

6.14 Tabellen zur Strukturbestimmung von (TipCpAsNMe)₂:

Kristalldaten:

Habitus, Farbe	Prisma, gelb
Abmessungen	0.35 * 0.35 * 0.30 mm
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$, $Z = 1$
Gitterkonstanten	$a = 856.18(8)$ pm; $\alpha = 100.096(7)^\circ$ $b = 879.05(6)$ pm; $\beta = 94.772(7)^\circ$ $c = 1336.82(10)$ pm; $\gamma = 109.570(7)^\circ$
Zellvolumen	$922.3(1) * 10^{-30}$ m ³
Zellbestimmung	39 Reflexe 10 bis 25 ° θ
Summenformel	C ₃₆ H ₆₄ As ₂ N ₂
Molmasse	674.74 g/mol
Röntgendichte (berechnet)	1.215 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	1.836 mm ⁻¹

Datensammlung:

Diffraktometertyp	Siemens P4
Wellenlänge	Mo-K α (71.073 pm)
Meßtemperatur	223(2) K
Gemessener θ-Bereich	1.6 bis 27.5 °
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 11$, $-11 \leq k \leq 10$, $-17 \leq l \leq 17$
Meßzeit pro Reflex	max. 45 s
Scanmodus	ω -Scans
Scanwinkel / -breite	1 °
Kontrollreflexe	3, alle 197 Reflexe
Meßsoftware	XSCANS (Siemens)
Zellverfeinerung	XSCANS (Siemens)
Datenreduktion	XSCANS (Siemens)

Auswertung:

Anzahl gemessener Reflexe	5002
symmetrieunabhängige beobachtete	4167 [R(int) = 0.0270]
verwendete	3404 [I > 2σ(I)]
Absorptionskorrektur	keine
F(000)	360
Grötes e-Maximum und -Minimum	0.380 und -0.376 × 10 ³⁰ e/m ³
Lösungsweg	direkte Methoden und Differenzfourier-synthesen
Behandlung der H-Atome	gefunden; H-Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren verfeinert
Verfeinerungsmethode	Vollmatrixverfeinerung an F ²
Benutzte Programme	SHELXS-96 (Sheldrick, 1996) SHELXL-96 (Sheldrick, 1996)
Daten / Parameter	4167 / 287
Gewichtungsschema	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0406P)^2 + 0.0000P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Goodness-of-fit an F²	1.019
Endgültige R-Werte [I > 2Σ(I)]	R = 0.0351, wR ₂ = 0.0775
R-Werte (sämtliche Daten)	R = 0.0517, wR ₂ = 0.0840

Tabelle 6.14.A: Atomkoordinaten und äquivalente isotr. Temperaturfaktoren (× 10⁻²⁰ m²) für C₃₆H₆₄As₂N₂. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
N(1)	-0.0862(3)	0.8850(2)	0.52705(15)	0.0433(5)
As(1)	-0.06688(3)	0.91570(3)	0.39450(2)	0.03133(9)
C(1)	0.0914(3)	0.7900(3)	0.32917(17)	0.0294(5)
C(2)	0.0609(3)	0.8257(3)	0.22692(16)	0.0283(5)

Atom	x	y	z	U(eq)
C(3)	-0.0860(3)	0.7060(3)	0.17302(17)	0.0291(5)
C(4)	-0.1486(3)	0.5839(3)	0.23462(17)	0.0306(5)
C(5)	-0.0404(3)	0.6305(3)	0.32507(18)	0.0308(5)
C(6)	-0.1901(5)	0.7379(3)	0.5558(2)	0.0530(8)
C(11)	0.2667(3)	0.8392(3)	0.3899(2)	0.0389(6)
C(12)	0.2633(4)	0.7817(4)	0.4914(2)	0.0516(7)
C(13)	0.3772(5)	0.7727(6)	0.3264(3)	0.0721(10)
C(21)	0.1736(3)	0.9767(3)	0.19394(18)	0.0347(5)
C(22)	0.0902(4)	1.1004(3)	0.1770(2)	0.0471(7)
C(23)	0.2512(4)	0.9298(4)	0.0994(2)	0.0528(8)
C(31)	-0.1763(3)	0.7095(3)	0.07145(18)	0.0382(6)
C(32)	-0.3396(4)	0.7387(5)	0.0854(3)	0.0558(8)
C(33)	-0.2021(5)	0.5596(4)	-0.0148(2)	0.0555(8)
C(41)	-0.3034(3)	0.4283(3)	0.20669(19)	0.0366(5)
C(42)	-0.4213(4)	0.4197(4)	0.2862(3)	0.0555(8)
C(43)	-0.2546(5)	0.2753(4)	0.1926(3)	0.0636(9)

Tabelle 6.14.B: Bindungslängen [pm] für C₃₆H₆₄As₂N₂.

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungslänge
N(1)-C(6)	143.9(3)	C(3)-C(31)	151.6(3)
N(1)-As(1)	185.1(2)	C(4)-C(5)	136.9(3)
N(1)-As(1)#1	186.4(2)	C(4)-C(41)	151.4(3)
As(1)-N(1)#1	186.4(2)	C(5)-H(51)	90(3)
As(1)-C(1)	216.4(2)	C(11)-C(13)	151.2(5)
As(1)-As(1)#1	288.5(1)	C(11)-C(12)	152.8(4)
C(1)-C(5)	146.5(3)	C(21)-C(22)	152.4(4)
C(1)-C(2)	147.7(3)	C(21)-C(23)	153.2(4)
C(1)-C(11)	152.9(3)	C(31)-C(32)	152.4(4)
C(2)-C(3)	138.0(3)	C(31)-C(33)	153.1(4)

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungslänge
C(2)-C(21)	151.8(3)	C(41)-C(42)	152.0(4)
C(3)-C(4)	145.5(3)	C(41)-C(43)	152.3(4)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1 -x, -y + 2, -z + 1

Tabelle 6.14.C: Bindungswinkel [°] für C₃₆H₆₄As₂N₂.

Bindung	Bindungswinkel	Bindung	Bindungswinkel
C(6)-N(1)-As(1)	126.39(18)	C(4)-C(3)-C(31)	125.4(2)
C(6)-N(1)-As(1)#1	131.67(18)	C(5)-C(4)-C(3)	108.30(19)
As(1)-N(1)-As(1)#1	101.88(9)	C(5)-C(4)-C(41)	123.8(2)
N(1)-As(1)-N(1)#1	78.12(9)	C(3)-C(4)-C(41)	127.8(2)
N(1)-As(1)-C(1)	109.28(10)	C(4)-C(5)-C(1)	109.7(2)
N(1)#1-As(1)-C(1)	103.42(10)	C(4)-C(5)-H(51)	128.0(17)
N(1)-As(1)-As(1)#1	39.23(6)	C(1)-C(5)-H(51)	122.2(17)
N(1)#1-As(1)-As(1)#1	38.89(6)	C(13)-C(11)-C(12)	109.6(3)
C(1)-As(1)-As(1)#1	111.22(6)	C(13)-C(11)-C(1)	110.9(2)
C(5)-C(1)-C(2)	104.37(18)	C(12)-C(11)-C(1)	112.6(2)
C(5)-C(1)-C(11)	122.1(2)	C(2)-C(21)-C(22)	114.2(2)
C(2)-C(1)-C(11)	123.3(2)	C(2)-C(21)-C(23)	112.2(2)
C(5)-C(1)-As(1)	89.73(14)	C(22)-C(21)-C(23)	110.4(2)
C(2)-C(1)-As(1)	93.08(14)	C(3)-C(31)-C(32)	111.1(2)
C(11)-C(1)-As(1)	115.94(15)	C(3)-C(31)-C(33)	114.2(2)
C(3)-C(2)-C(1)	108.66(19)	C(32)-C(31)-C(33)	112.1(3)
C(3)-C(2)-C(21)	128.2(2)	C(4)-C(41)-C(42)	112.6(2)
C(1)-C(2)-C(21)	123.09(19)	C(4)-C(41)-C(43)	110.6(2)
C(2)-C(3)-C(4)	108.58(19)	C(42)-C(41)-C(43)	109.4(3)
C(2)-C(3)-C(31)	125.8(2)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 -x, -y+2, -z+1

Tabelle 6.14.D: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\times 10^{-20} \text{ m}^2$) für C₃₆H₆₄As₂N₂. Der anisotrope Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
N(1)	0.0593(15)	0.0275(10)	0.0324(10)	0.0032(8)	0.0137(10)	0.0021(10)
As(1)	0.03286(14)	0.02864(12)	0.03079(12)	0.00506(8)	0.00850(9)	0.00861(9)
C(1)	0.0260(12)	0.0272(10)	0.0309(11)	0.0016(8)	-0.0007(9)	0.0079(9)
C(2)	0.0239(11)	0.0292(10)	0.0290(10)	0.0021(8)	0.0047(9)	0.0079(9)
C(3)	0.0255(12)	0.0302(10)	0.0277(10)	0.0041(8)	0.0027(9)	0.0066(9)
C(4)	0.0281(12)	0.0274(10)	0.0321(11)	0.0041(8)	0.0020(9)	0.0063(9)
C(5)	0.0328(13)	0.0254(10)	0.0325(11)	0.0061(9)	0.0016(10)	0.0089(9)
C(6)	0.066(2)	0.0329(13)	0.0439(15)	0.0061(11)	0.0201(15)	-0.0041(13)
C(11)	0.0319(13)	0.0346(13)	0.0431(13)	0.0024(10)	-0.0071(11)	0.0087(11)
C(12)	0.0464(18)	0.0550(17)	0.0467(16)	0.0089(13)	-0.0161(14)	0.0159(14)
C(13)	0.052(2)	0.106(3)	0.071(2)	0.016(2)	0.0072(19)	0.047(2)
C(21)	0.0290(12)	0.0343(12)	0.0324(11)	0.0055(9)	0.0039(10)	0.0016(10)
C(22)	0.0523(18)	0.0365(13)	0.0439(15)	0.0120(11)	0.0010(13)	0.0047(13)
C(23)	0.0415(17)	0.0621(19)	0.0423(15)	0.0076(13)	0.0154(13)	0.0023(14)
C(31)	0.0309(13)	0.0403(13)	0.0325(12)	0.0094(10)	-0.0020(10)	-0.0005(10)
C(32)	0.0409(17)	0.066(2)	0.0598(19)	0.0249(16)	-0.0074(15)	0.0154(15)
C(33)	0.058(2)	0.0571(18)	0.0323(14)	0.0035(12)	-0.0045(14)	0.0014(16)
C(41)	0.0308(13)	0.0313(11)	0.0368(12)	0.0053(9)	-0.0033(10)	0.0001(10)
C(42)	0.0354(16)	0.0445(16)	0.073(2)	0.0042(14)	0.0167(15)	-0.0012(13)
C(43)	0.053(2)	0.0314(14)	0.092(3)	-0.0054(15)	0.0078(18)	0.0065(14)

Tabelle 6.14.E: Wasserstoffatomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\times 10^{-20} \text{ m}^2$) für C₃₆H₆₄As₂N₂.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(51)	-0.045(3)	0.577(3)	0.377(2)	0.038(7)
H(63)	-0.240(5)	0.758(4)	0.606(3)	0.074(7)

Atom	x	y	z	U(eq)
H(62)	-0.126(5)	0.674(5)	0.573(3)	0.074(7)
H(61)	-0.273(5)	0.665(4)	0.500(3)	0.074(7)
H(111)	0.316(3)	0.948(3)	0.4048(19)	0.032(6)
H(121)	0.183(5)	0.804(4)	0.534(3)	0.073(4)
H(122)	0.369(5)	0.825(4)	0.529(3)	0.073(4)
H(123)	0.234(5)	0.658(4)	0.477(3)	0.073(4)
H(133)	0.392(5)	0.811(4)	0.267(3)	0.073(4)
H(132)	0.330(5)	0.655(5)	0.302(3)	0.073(4)
H(131)	0.495(5)	0.805(4)	0.372(3)	0.073(4)
H(211)	0.270(3)	1.032(3)	0.2512(19)	0.031(6)
H(221)	0.035(5)	1.117(4)	0.228(3)	0.064(4)
H(222)	0.006(5)	1.062(4)	0.116(3)	0.064(4)
H(223)	0.167(4)	1.208(4)	0.171(2)	0.064(4)
H(231)	0.311(4)	0.859(4)	0.111(3)	0.064(4)
H(232)	0.334(4)	1.030(4)	0.084(2)	0.064(4)
H(233)	0.168(5)	0.877(4)	0.038(3)	0.064(4)
H(311)	-0.109(3)	0.807(3)	0.0455(19)	0.037(7)
H(321)	-0.321(5)	0.840(5)	0.132(3)	0.070(4)
H(322)	-0.412(5)	0.649(5)	0.112(3)	0.070(4)
H(323)	-0.394(5)	0.746(4)	0.027(3)	0.070(4)
H(331)	-0.101(5)	0.557(4)	-0.031(3)	0.070(4)
H(332)	-0.270(5)	0.563(4)	-0.075(3)	0.070(4)
H(333)	-0.252(5)	0.462(5)	0.005(3)	0.070(4)
H(411)	-0.362(4)	0.424(4)	0.147(2)	0.050(8)
H(423)	-0.450(5)	0.517(5)	0.298(3)	0.077(5)
H(422)	-0.368(5)	0.408(4)	0.352(3)	0.077(5)
H(421)	-0.523(5)	0.325(5)	0.262(3)	0.077(5)
H(431)	-0.173(5)	0.283(5)	0.156(3)	0.077(5)
H(432)	-0.344(5)	0.180(5)	0.171(3)	0.077(5)
H(433)	-0.194(5)	0.268(4)	0.263(3)	0.077(5)

6.15 Tabellen zur Strukturbestimmung von C₁₇H₃₀

Kristalldaten:

Habitus, Farbe	Prisma, farblos
Abmessungen	0.38 x 0.34 x 0.18 mm
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P $\bar{1}$, Z = 2
Gitterkonstanten	a = 837.10(5) pm, α = 111.084(10) ° b = 929.5(1) pm, β = 109.400(7) ° c = 1173.8(1) pm, γ = 90.863(9) °
Zellvolumen	794.3(2) * 10 ⁻³⁰ m ³
Zellbestimmung	25 Reflexe; 10 bis 20 ° θ
Summenformel	C ₁₇ H ₃₀
Molmasse	234.41 g/mol
Röntgendichte (berechnet)	0.980 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.054 mm ⁻¹

Datensammlung:

Diffraktometertyp	Enraf Nonius CAD4
Wellenlänge	Mo-K α (71.073 pm)
Meßtemperatur	223(2) K
Gemessener θ-Bereich	2.4 bis 22.8 ° θ
Indexbereich	-8 \leq h \leq 9, -0 \leq k \leq 10, -12 \leq l \leq 0
Meßzeit pro Reflex	Max. 45 s
Scanmodus	ω -2 θ -Scans
Scanwinkel / -breite	(0.87 + 0.47 tan θ) °
Kontrollreflexe	3 Reflexe alle 60 min., 7 % Intensitätsverlust
Meßsoftware	CAD4 EXPRESS
Zellverfeinerung	CAD4 EXPRESS
Datenreduktion	XCAD4 (Harms 1997)

Auswertung:

Anzahl gemessener Reflexe	2267
symmetrieunabhängige	2140 [R(int.) = 0.0361]
beobachtete	1352 [I > 2 σ(I)]
verwendete	2140
Absorptionskorrektur	semiempirisch aus Ψ-Scans
Max. and min. Transmission	0.946 und 0.807
F(000)	264
Größtes e-Maximum und -Minimum	0.166 und -0.200 * 10 ⁻³⁰ e/m ³
Extinktionskoeffizient	0.003(5)
Lösungsweg	Direkte Methoden und Differenzfourier-synthesen
Behandlung der H-Atome	gefunden; H-Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren teilweise verfeinert
Verfeinerungsmethode	Vollmatrixverfeinerung an F ²
Benutzte Programme	SHELXS-96 (Sheldrick, 1996) SHELXL-96 (Sheldrick, 1996)
Daten / Parameter	2140 / 245
Gewichtungsschema	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0775P)^2 + 0.0P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Goodness-of-fit an F²	1.044
Endgültige R-Werte [I > 2 Σ(I)]	R = 0.0629, wR ₂ = 0.1342
R-Werte (sämtliche Daten)	R = 0.01129, wR ₂ = 0.1491

Tabelle 6.15.A: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\cdot 10^{-20} \text{ m}^2$) für C₁₇H₃₀. **U(eq)** wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	-0.0976(4)	-0.1647(3)	0.6542(3)	0.0369(8)
C(2)	0.0578(4)	-0.0870(3)	0.6880(3)	0.0340(7)
C(3)	0.0736(3)	0.0743(3)	0.7843(3)	0.0339(7)
C(4)	-0.0738(4)	0.0918(3)	0.8068(3)	0.0356(7)
C(5)	-0.1949(4)	-0.0588(4)	0.7258(3)	0.0414(8)
C(11)	-0.1714(4)	-0.3323(3)	0.5654(3)	0.0450(8)
C(12)	-0.1686(6)	-0.4307(4)	0.6460(4)	0.0704(11)
C(13)	-0.3533(5)	-0.3480(5)	0.4718(4)	0.0597(10)
C(21)	0.1953(4)	-0.1557(4)	0.6372(3)	0.0401(8)
C(22)	0.3514(5)	-0.1679(5)	0.7437(4)	0.0556(10)
C(23)	0.2442(5)	-0.0754(5)	0.5571(4)	0.0548(10)
C(31)	0.2306(4)	0.1973(4)	0.8429(3)	0.0454(9)
C(32)	0.3158(5)	0.2453(5)	0.9919(4)	0.0636(11)
C(33)	0.1973(5)	0.3391(5)	0.8081(4)	0.0626(11)
C(41)	-0.1281(4)	0.2292(4)	0.8935(3)	0.0428(8)
C(42)	-0.2741(5)	0.2890(5)	0.8152(4)	0.0661(11)
C(43)	-0.1757(6)	0.1924(5)	0.9955(4)	0.0649(11)

Tabelle 6.15.B: Bindungslängen [pm] für C₁₇H₃₀.

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungslänge
C(1)-C(2)	133.9(4)	C(5)-H(52)	103(3)
C(1)-C(5)	149.1(4)	C(11)-C(13)	152.1(5)
C(1)-C(11)	150.6(4)	C(11)-C(12)	153.0(5)
C(2)-C(3)	148.9(4)	C(21)-C(22)	151.8(4)
C(2)-C(21)	151.4(4)	C(21)-C(23)	153.5(4)
C(3)-C(4)	134.5(4)	C(31)-C(33)	151.8(5)

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungslänge
C(3)-C(31)	151.5(4)	C(31)-C(32)	153.8(5)
C(4)-C(5)	150.0(4)	C(41)-C(42)	151.4(5)
C(4)-C(41)	150.5(4)	C(41)-C(43)	152.2(4)
C(5)-H(51)	101(3)		

Tabelle 6.15.C: Bindungswinkel [°] für C₁₇H₃₀.

Bindung	Bindungswinkel	Bindung	Bindungswinkel
C(2)-C(1)-C(5)	108.7(2)	C(1)-C(5)-H(52)	113.9(16)
C(2)-C(1)-C(11)	129.4(3)	C(4)-C(5)-H(52)	113.7(16)
C(5)-C(1)-C(11)	121.9(2)	H(51)-C(5)-H(52)	101(2)
C(1)-C(2)-C(3)	109.3(2)	C(1)-C(11)-C(13)	111.9(3)
C(1)-C(2)-C(21)	124.6(3)	C(1)-C(11)-C(12)	110.5(3)
C(3)-C(2)-C(21)	126.1(2)	C(13)-C(11)-C(12)	109.8(3)
C(4)-C(3)-C(2)	108.9(2)	C(2)-C(21)-C(22)	112.7(2)
C(4)-C(3)-C(31)	126.7(3)	C(2)-C(21)-C(23)	113.6(3)
C(2)-C(3)-C(31)	124.4(2)	C(22)-C(21)-C(23)	112.1(3)
C(3)-C(4)-C(5)	108.4(2)	C(3)-C(31)-C(33)	113.6(3)
C(3)-C(4)-C(41)	131.4(3)	C(3)-C(31)-C(32)	112.1(3)
C(5)-C(4)-C(41)	120.2(2)	C(33)-C(31)-C(32)	111.2(3)
C(1)-C(5)-C(4)	104.7(2)	C(4)-C(41)-C(42)	111.9(3)
C(1)-C(5)-H(51)	113.0(16)	C(4)-C(41)-C(43)	112.0(3)
C(4)-C(5)-H(51)	111.1(16)	C(42)-C(41)-C(43)	110.2(3)

Tabelle 6.15.D: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\times 10^{-20} \text{ m}^2$) für C₁₇H₃₀. Der anisotrope Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(1)	0.0401(17)	0.0347(18)	0.0369(18)	0.0142(15)	0.0148(15)	0.0043(14)
C(2)	0.0405(17)	0.0342(17)	0.0298(17)	0.0156(14)	0.0120(14)	0.0092(14)
C(3)	0.0381(17)	0.0342(17)	0.0291(16)	0.0145(14)	0.0096(14)	0.0028(13)
C(4)	0.0432(18)	0.0306(17)	0.0311(17)	0.0103(14)	0.0132(15)	0.0028(14)
C(5)	0.0370(18)	0.042(2)	0.046(2)	0.0150(17)	0.0178(16)	0.0021(15)
C(11)	0.0512(19)	0.0367(19)	0.045(2)	0.0107(16)	0.0213(18)	0.0008(16)
C(12)	0.098(3)	0.037(2)	0.069(3)	0.019(2)	0.024(2)	0.005(2)
C(13)	0.061(2)	0.048(2)	0.054(2)	0.0106(19)	0.013(2)	-0.0069(19)
C(21)	0.0398(18)	0.0417(19)	0.043(2)	0.0175(16)	0.0190(16)	0.0084(15)
C(22)	0.050(2)	0.067(3)	0.061(3)	0.034(2)	0.0226(19)	0.0201(19)
C(23)	0.059(2)	0.064(2)	0.050(2)	0.025(2)	0.026(2)	0.011(2)
C(31)	0.0421(18)	0.043(2)	0.044(2)	0.0120(16)	0.0124(16)	0.0002(15)
C(32)	0.053(2)	0.060(3)	0.052(2)	0.014(2)	-0.0029(19)	-0.007(2)
C(33)	0.070(3)	0.049(2)	0.073(3)	0.030(2)	0.025(2)	-0.0043(19)
C(41)	0.050(2)	0.0368(19)	0.044(2)	0.0121(16)	0.0227(17)	0.0063(15)
C(42)	0.080(3)	0.059(3)	0.062(3)	0.021(2)	0.030(2)	0.034(2)
C(43)	0.096(3)	0.057(3)	0.052(3)	0.016(2)	0.044(2)	0.017(2)

Tabelle 6.15.E: H-Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\times 10^{-20} \text{ m}^2$) für C₁₇H₃₀.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(51)	-0.233(3)	-0.100(3)	0.783(3)	0.050
H(52)	-0.311(4)	-0.047(3)	0.666(3)	0.050
H(111)	-0.094(3)	-0.384(3)	0.511(3)	0.054
H(121)	-0.219(5)	-0.543(5)	0.579(4)	0.106
H(122)	-0.036(5)	-0.424(5)	0.699(4)	0.106

Atom	x	y	z	U(eq)
H(123)	-0.238(5)	-0.383(5)	0.703(4)	0.106
H(131)	-0.387(4)	-0.459(5)	0.418(4)	0.090
H(132)	-0.445(4)	-0.321(4)	0.522(4)	0.090
H(133)	-0.358(4)	-0.273(4)	0.421(3)	0.090
H(211)	0.141(3)	-0.274(3)	0.571(3)	0.048
H(221)	0.443(4)	-0.220(4)	0.707(3)	0.083
H(222)	0.317(4)	-0.232(4)	0.788(3)	0.083
H(223)	0.413(4)	-0.060(4)	0.809(3)	0.083
H(231)	0.321(4)	-0.136(4)	0.516(3)	0.082
H(232)	0.140(5)	-0.075(4)	0.486(4)	0.082
H(233)	0.303(4)	0.030(4)	0.610(3)	0.082
H(311)	0.319(4)	0.141(3)	0.805(3)	0.054
H(321)	0.431(5)	0.306(5)	1.025(4)	0.095
H(322)	0.227(5)	0.300(4)	1.040(4)	0.095
H(323)	0.344(5)	0.152(5)	1.004(4)	0.095
H(331)	0.112(5)	0.404(4)	0.844(4)	0.094
H(332)	0.307(5)	0.411(4)	0.835(4)	0.094
H(333)	0.139(5)	0.318(4)	0.717(4)	0.094
H(411)	-0.035(4)	0.300(3)	0.931(3)	0.051
H(421)	-0.304(5)	0.383(5)	0.869(4)	0.099
H(422)	-0.378(5)	0.215(5)	0.775(4)	0.099
H(423)	-0.254(5)	0.310(5)	0.742(4)	0.099
H(431)	-0.205(5)	0.294(5)	1.055(4)	0.097
H(432)	-0.288(5)	0.116(5)	0.948(4)	0.097
H(433)	-0.075(5)	0.157(5)	1.050(4)	0.097

6.16 Tabellen zur Strukturbestimmung von (C₁₃H₁₀N)₂

Kristalldaten:

Habitus	Prisma, farblos
Abmessungen	0.40 x 0.35 x 0.35 mm
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C2/c, Z = 4
Gitterkonstanten	a = 2191.3(2) pm b = 545.5(1) pm; β = 94.481(7) ° c = 1616.2(2) pm
Zellvolumen	1925.9(3) x 10 ⁻³⁰ m ³
Zellbestimmung	41 Reflexe, 10 bis 25 ° θ
Summenformel	C ₂₆ H ₂₀ N ₂
Molmasse	360.44 g/mol
Röntgendichte (berechnet)	1.243 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.073 mm ⁻¹

Datensammlung:

Diffraktometertyp	Siemens P4
Wellenlänge	Mo-Kα (71.073 pm)
Meßtemperatur	213(2)K
Gemessener Θ-Bereich	1.9 bis 25.0 °
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 26, -3 ≤ k ≤ 6, -19 ≤ l ≤ 19
Meßzeit pro Reflex	max. 45 s
Scanmodus	ω scans
Scanwinkel/breite	1 °
Kontrollreflexe	3, alle 197 Reflexe
Meßsoftware	Siemens XSCANS
Zellverfeinerung	Siemens XSCANS
Datenreduktion	Siemens SHELXTL

Auswertung:

Anzahl gemessener Reflexe	2306
symmetrieunabhängige beobachtete	1705; [R(int) = 0.0366]
verwendete	1366 [I > 2 σ(I)]
Extinktionskoeffizient	1705
Absorptionskorrektur	0.0034(12)
F(000)	keine
Größtes e-Maximum und-Minimum	760
Lösungsweg	0.175 und -0.194 * 10 ⁻³⁰ e/m ³
Behandlung der H-Atome	direkte Methoden und Differenzfouriersynthesen
Verfeinerungsmethode	gefunden; Wasserstoffatomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren verfeinert
Benutzte Programme	Vollmatrixverfeinerung an F ²
Daten / Parameter	SHELXS-96 (Sheldrick, 1996)
Gewichtungsschema	SHELXL-96 (Sheldrick, 1996)
Goodness-of-fit an F²	1705 / 168
Endgültige R-Werte [I > 2 Σ(I)]	w = 1 / [σ ² (F _o ²) + (0.0771P) ² + 0.0P],
R-Werte (sämtliche Daten)	P = (F _o ² + 2F _c ²) / 3
	1.020
	R = 0.0395, wR ₂ = 0.1093
	R = 0.0479, wR ₂ = 0.1128

Tabelle 6.16.A: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (* 10⁻²⁰ m²) für C₂₆H₂₀N₂. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
N(1)	0.4724(1)	0.1956(2)	0.2255(1)	0.032(1)
C(1)	0.4257(1)	0.2848(2)	0.2588(1)	0.030(1)
C(11)	0.4281(1)	0.4159(2)	0.3401(1)	0.031(1)

Atom	x	y	z	U(eq)
C(12)	0.4625(1)	0.6276(3)	0.3537(1)	0.041(1)
C(13)	0.4629(1)	0.7525(3)	0.4283(1)	0.050(1)
C(14)	0.4299(1)	0.6655(3)	0.4906(1)	0.052(1)
C(15)	0.3954(1)	0.4579(3)	0.4782(1)	0.052(1)
C(16)	0.3936(1)	0.3319(3)	0.4030(1)	0.042(1)
C(21)	0.3655(1)	0.2624(2)	0.2105(1)	0.032(1)
C(22)	0.3210(1)	0.4403(3)	0.2175(1)	0.039(1)
C(23)	0.2656(1)	0.4274(3)	0.1702(1)	0.049(1)
C(24)	0.2538(1)	0.2357(3)	0.1159(1)	0.051(1)
C(25)	0.2976(1)	0.0566(3)	0.1093(1)	0.050(1)
C(26)	0.3530(1)	0.0680(3)	0.1560(1)	0.041(1)

Tabelle 6.16.B: Bindungslängen [pm] für C₂₆H₂₀N₂.

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungslänge
N(1)-C(1)	1.2873(15)	C(15)-H(15)	0.934(18)
N(1)-N(1)#1	1.3940(19)	C(16)-H(16)	0.948(15)
C(1)-C(21)	1.4854(17)	C(21)-C(22)	1.3871(18)
C(1)-C(11)	1.4928(16)	C(21)-C(26)	1.3914(19)
C(11)-C(12)	1.3872(19)	C(22)-C(23)	1.3852(18)
C(11)-C(16)	1.3904(18)	C(22)-H(22)	0.994(15)
C(12)-C(13)	1.3848(19)	C(23)-C(24)	1.377(2)
C(12)-H(12)	0.992(15)	C(23)-H(23)	0.994(19)
C(13)-C(14)	1.371(2)	C(24)-C(25)	1.380(2)
C(13)-H(13)	0.968(18)	C(24)-H(24)	1.000(17)
C(14)-C(15)	1.368(2)	C(25)-C(26)	1.380(2)
C(14)-H(14)	0.998(18)	C(25)-H(25)	0.983(19)
C(15)-C(16)	1.395(2)	C(26)-H(26)	0.962(16)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1 -x + 1, y, -z + ½

Tabelle 6.16.C: Bindungswinkel [°] für C₂₆H₂₀N₂.

Bindung	Bindungswinkel	Bindung	Bindungswinkel
C(1)-N(1)-N(1)#1	116.49(11)	C(11)-C(16)-H(16)	118.1(9)
N(1)-C(1)-C(21)	116.78(10)	C(15)-C(16)-H(16)	122.2(9)
N(1)-C(1)-C(11)	125.08(10)	C(22)-C(21)-C(26)	118.72(12)
C(21)-C(1)-C(11)	118.09(10)	C(22)-C(21)-C(1)	120.05(11)
C(12)-C(11)-C(16)	118.60(12)	C(26)-C(21)-C(1)	121.21(12)
C(12)-C(11)-C(1)	121.24(11)	C(23)-C(22)-C(21)	120.72(14)
C(16)-C(11)-C(1)	120.11(12)	C(23)-C(22)-H(22)	121.0(8)
C(13)-C(12)-C(11)	120.92(13)	C(21)-C(22)-H(22)	118.2(8)
C(13)-C(12)-H(12)	117.5(9)	C(24)-C(23)-C(22)	120.24(15)
C(11)-C(12)-H(12)	121.6(9)	C(24)-C(23)-H(23)	117.8(9)
C(14)-C(13)-C(12)	120.11(15)	C(22)-C(23)-H(23)	122.0(9)
C(14)-C(13)-H(13)	120.9(10)	C(23)-C(24)-C(25)	119.29(13)
C(12)-C(13)-H(13)	119.0(10)	C(23)-C(24)-H(24)	119.1(10)
C(15)-C(14)-C(13)	119.80(14)	C(25)-C(24)-H(24)	121.7(10)
C(15)-C(14)-H(14)	120.1(10)	C(24)-C(25)-C(26)	120.99(14)
C(13)-C(14)-H(14)	120.1(10)	C(24)-C(25)-H(25)	118.3(11)
C(14)-C(15)-C(16)	120.86(13)	C(26)-C(25)-H(25)	120.8(11)
C(14)-C(15)-H(15)	121.4(11)	C(25)-C(26)-C(21)	120.04(14)
C(16)-C(15)-H(15)	117.7(11)	C(25)-C(26)-H(26)	121.0(9)
C(11)-C(16)-C(15)	119.69(14)	C(21)-C(26)-H(26)	118.9(9)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1 -x + 1, y, -z + 1/2

Tabelle 6.16.D: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\times 10^{-20} \text{ m}^2$) für C₂₆H₂₀N₂. Der anisotrope Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^2*U_{11} + \dots + 2hka*b*U_{12}]$

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
N(1)	0.027(1)	0.035(1)	0.035(1)	0.0003(4)	0.005(1)	-0.002(1)
C(1)	0.028(1)	0.029(1)	0.033(1)	0.003(1)	0.006(1)	-0.002(1)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(11)	0.026(1)	0.038(1)	0.030(1)	0.003(1)	0.003(1)	0.006(1)
C(12)	0.047(1)	0.041(1)	0.036(1)	-0.003(1)	0.010(1)	-0.004(1)
C(13)	0.059(1)	0.049(1)	0.042(1)	-0.011(1)	0.006(1)	0.001(1)
C(14)	0.050(1)	0.070(1)	0.035(1)	-0.011(1)	0.003(1)	0.013(1)
C(15)	0.043(1)	0.084(1)	0.031(1)	0.009(1)	0.011(1)	0.008(1)
C(16)	0.034(1)	0.056(1)	0.038(1)	0.007(1)	0.006(1)	-0.002(1)
C(21)	0.028(1)	0.037(1)	0.031(1)	0.004(1)	0.008(1)	-0.005(1)
C(22)	0.032(1)	0.044(1)	0.041(1)	0.0001(6)	0.004(1)	0.0004(6)
C(23)	0.034(1)	0.061(1)	0.050(1)	0.007(1)	0.001(1)	0.004(1)
C(24)	0.034(1)	0.074(1)	0.044(1)	0.008(1)	-0.004(1)	-0.012(1)
C(25)	0.047(1)	0.059(1)	0.045(1)	-0.007(1)	0.002(1)	-0.018(1)
C(26)	0.038(1)	0.043(1)	0.043(1)	-0.004(1)	0.006(1)	-0.007(1)

Tabelle 6.16.E: H-Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (* 10⁻²⁰ m²) für C₂₆H₂₀N₂.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(12)	0.4868(6)	0.6980(3)	0.3101(9)	0.049(4)
H(13)	0.4859(8)	0.9040(3)	0.4349(10)	0.062(5)
H(14)	0.4314(7)	0.7520(4)	0.5451(11)	0.067(5)
H(15)	0.3713(8)	0.3980(3)	0.5189(10)	0.068(5)
H(16)	0.3704(7)	0.1860(3)	0.3934(8)	0.041(4)
H(22)	0.3307(7)	0.5810(3)	0.2553(9)	0.050(4)
H(23)	0.2332(8)	0.5530(3)	0.1741(10)	0.064(5)
H(24)	0.2135(8)	0.2300(3)	0.0822(10)	0.059(4)
H(25)	0.2883(8)	-0.0800(3)	0.0706(11)	0.075(5)
H(26)	0.3828(7)	-0.0610(3)	0.1534(9)	0.048(4)

Erklärung

Ich versichere, daß ich meine Dissertation

“Cyclopentadienylhalogenarsenverbindungen:

Synthesebausteine mit interessanten Molekülstrukturen“

selbständig, ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Die Dissertation wurde in der jetzigen oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen Hochschule eingereicht und hat noch keinen sonstigen Prüfungszwecken gedient.

Marburg, den 25.09.1997

Klaus Megges