

Kristallstruktur, thermische Ausdehnung und Farbwechsel von $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{Sb}-\text{Sb}(\text{GeMe}_3)_2$ und anderen Distibanen

Stefan Roller, Martin Dräger,

*Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität,
 Johann Joachim Becher-Weg 24, D-6500 Mainz (B.R.D.)*

Hans Joachim Breunig ^{*}, Mustafa Ateş und Sabahittin Güleç

Fachbereich 2 (Chemie) der Universität Bremen, Leobener Strasse, D-2800 Bremen 33 (B.R.D.)

(Eingegangen den 27. Juni 1989)

Abstract

Single crystals of the distibanes $(\text{Me}_3\text{M})_4\text{Sb}_2$ (**1**: M = Si, **2**: M = Ge) are obtained by the oxidation in air of $(\text{Me}_3\text{M})_3\text{Sb}$. The crystal structure of **2** is reported. **2** forms

linear chains of distibane molecules in *trans* conformation with $\text{Sb} \cdots \text{Sb}$ contacts of 386 pm at -110°C and 390 pm at 22°C . The thermal expansion of crystals of **2** and $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Sb}_2$ (**3**) has been determined. UV-VIS spectra of **1–3**, Me_4Sb_2 (**4**), Et_4Sb_2 (**5**), and Ph_4Sb_2 (**6**) in different phases have been recorded. The spectra of **1–5** are consistent with the visible colour changes.

Zusammenfassung

Einkristalle der Distibane $(\text{Me}_3\text{M})_4\text{Sb}_2$ (**1**: M = Si, **2**: M = Ge) werden durch Luftoxidation von $(\text{Me}_3\text{M})_3\text{Sb}$ erhalten. Die Kristallstruktur von **2** wird mitgeteilt. **2** bildet lineare Ketten von Distibanmolekülen in *trans*-Konformation mit $\text{Sb} \cdots \text{Sb}$ Kontakten von 386 pm bei -110°C und 390 pm bei 22°C . Die thermische Ausdehnung der Kristalle von **2** und $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Sb}_2$ (**3**) wurde bestimmt. Die UV-VIS Spektren von **1–3**, Me_4Sb_2 (**4**), Et_4Sb_2 (**5**) und Ph_4Sb_2 (**6**) in verschiedenen Phasen wurden aufgenommen. Sie entsprechen bei **1–5** den visuell beobachteten Farbveränderungen.

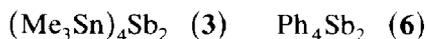
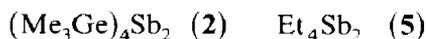
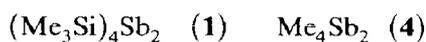
Einleitung

Einige Distibane des Typs R_2SbSbR_2 (R = Me_3Si (**1**) [1], Me_3Ge (**2**) [2], Me_3Sn (**3**) [3], Me (**4**) [4a], Et (**5**) [4]) zeichnen sich gegenüber optisch wenig auffälligen gelben Vertretern wie Ph_4Sb_2 (**6**) durch die Bildung roter fester Phasen aus.

Lösungen und Schmelzen sind in jedem Falle gelb. Nur beim thermochromen Et_4Sb_2 (5) [4a] findet der reversible Farbwechsel auch bei Temperaturvariation im festen Zustand statt.

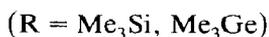
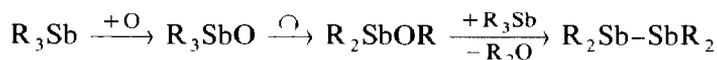
Gemeinsames Strukturmerkmal der bisher untersuchten roten Kristalle **1** [5], **3** [6,7], **4** [4b,4c] und $(\text{Me}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{Sb})_2$ [8] sind lineare Ketten von Distibanmolekülen mit kurzen zwischenmolekularen Kontakten. Die Farbvertiefung beim Übergang in den festen Zustand wird durch Delokalisierung der Elektronen entlang der Distibanketten erklärt [9]. Eine aktuelle Übersicht zur Synthese, Struktur und den spektroskopische Eigenschaften thermochromer Distibane und Dibismutane findet sich in der Literatur [10].

Wir berichten nun über die Kristallstruktur von **2** und über die thermische Ausdehnung von **2** und **3** in Richtung der intermolekularen $\text{Sb} \cdots \text{Sb}$ -Verknüpfung. UV-VIS-spektroskopische Untersuchungen an **1–5** und dem optisch unauffälligen Ph_4Sb_2 (**6**) in verschiedenen Phasen dienen der Demonstration der Farbeffekte und ergänzen die bereits in der Literatur [10] beschriebenen spektralen Daten von **1**, **3** und **4**.



Synthese von **1** und **2**

Kristalle von **1** und **2** werden durch vorsichtige Oxidation von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$ bzw. $(\text{Me}_3\text{Ge})_3\text{Sb}$ mit Luftsauerstoff im Unterschuß und nachfolgende Kristallisation aus Petrolether gewonnen. Diese Oxidationen werden mit der Annahme der folgenden Reaktionsfolge verständlich:



Analog wurde auch **3** hergestellt [11].

Tabelle 1

Kristalldaten von **1**, **2** und **3** (Monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ Nr. 14, $Z = 2$, Mo- K_{α_1} -Strahlung λ 70.926 pm)

	1 [5]	2	3 [6]	
Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	+ 20	- 110	+ 22	+ 22
a (pm)	680.6(1)	668.9(3)	675.2	675.6(1)
b (pm)	1672.8(2)	1692.9(3)	1706.0	1778.0(1)
c (pm)	1045.8(1)	1039.5(3)	1054.1	1079.0(1)
β (Grad)	95.66(4)	95.44(5)	95.22	93.74(1)
V ($\times 10^6$ pm ³)	1185	1172	1209	1293
Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{Si}_4\text{Sb}_2$	$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{Ge}_4\text{Sb}_2$	$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{Sn}_4\text{Sb}_2$	
Mol. Masse	536.27	714.28	898.68	
$d_{\text{rönt}}$ (g/cm ³)	1.50	2.02	1.96	2.31
μ (cm ⁻¹)	24.4	72.7	56.0	

Tabelle 2
Lage- und Temperaturparameter von Tetrakis-(trimethylgermyl)distiban $(Me_3Ge)_2Sb-Sb(GeMe_3)_2$ (2) bei $-110^\circ C$ mit Standardabweichungen

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb1	0.7138(1)	0.49645(4)	0.51170(6)	0.0244(3)	0.0147(3)	0.0184(3)	-0.0005(2)	0.0016(2)	0.0009(2)
Ge1	0.7491(1)	0.34602(6)	0.4523(1)	0.0301(5)	0.0165(5)	0.0249(5)	-0.0025(3)	0.0034(4)	0.0029(3)
Ge2	0.7335(1)	0.46802(7)	0.7607(1)	0.0296(5)	0.0240(5)	0.0190(5)	-0.0000(4)	0.0018(4)	0.0037(4)
C11	0.4980(18)	0.2881(6)	0.4468(12)	0.045(6)	0.022(4)	0.038(6)	-0.000(4)	0.005(5)	-0.007(4)
C12	0.9415(20)	0.2917(7)	0.5771(12)	0.052(7)	0.024(5)	0.036(6)	0.003(4)	0.004(5)	0.012(5)
C13	0.8540(19)	0.3358(7)	0.2842(12)	0.045(7)	0.031(5)	0.034(6)	-0.000(4)	0.011(5)	0.008(5)
C21	0.6367(23)	0.5602(8)	0.8500(11)	0.069(9)	0.039(6)	0.024(5)	-0.003(4)	0.003(5)	0.023(6)
C22	0.5736(21)	0.3776(7)	0.8037(11)	0.056(7)	0.031(5)	0.027(5)	0.008(4)	0.008(5)	-0.011(5)
C23	1.0096(18)	0.4484(7)	0.8295(11)	0.034(5)	0.042(6)	0.033(6)	-0.005(4)	-0.002(4)	0.008(5)

Tabelle 3

Abstände und Winkel in **2** mit Standardabweichungen (bei -110°C)

Abstände (pm)		Bindungswinkel (Grad)		Torsionswinkel (Grad)	
Sb–Sb'	285.1(2)	Sb'–Sb–Ge(1)	97.59(4)	Ge(1')Sb'–SbGe(2)	93.65(4)
		Sb'–Sb–Ge(2)	92.74(6)		
Sb–Ge(1)	263.6(1)			Sb'Sb–Ge(1)C(11)	–10.9(4)
Sb–Ge(2)	262.4(1)	Ge(1)–Sb–Ge(2)	93.23(4)	Sb'Sb–Ge(1)C(12)	–131.9(4)
				Sb'Sb–Ge(1)C(13)	110.4(4)
Sb–Ge	263.0	Sb–Ge(1)–C(11)	113.5(4)	Sb'Sb–Ge(2)C(21)	–66.0(5)
		Sb–Ge(1)–C(12)	111.4(4)	Sb'Sb–Ge(2)C(22)	54.3(4)
Ge(1)–C(11)	194(1)	Sb–Ge(1)–C(13)	110.0(4)	Sb'Sb–Ge(2)C(23)	175.3(4)
Ge(1)–C(12)	197(1)	Sb–Ge(2)–C(21)	109.5(4)		
Ge(1)–C(13)	195(1)	Sb–Ge(2)–C(22)	113.2(4)	Ge(2)Sb–Ge(1)C(11)	82.3(4)
Ge(2)–C(21)	196(1)	Sb–Ge(2)–C(23)	110.6(4)	Ge(2)Sb–Ge(1)C(12)	–38.7(4)
Ge(2)–C(22)	194(1)			Ge(2)Sb–Ge(1)C(13)	–156.4(4)
Ge(2)–C(23)	194(1)	Sb–Ge–C	111.4		
				Ge(1)Sb–Ge(2)C(21)	–163.8(5)
Ge–C	195	C(11)–Ge(1)–C(12)	107.1(5)	Ge(1)Sb–Ge(2)C(22)	–43.5(4)
		C(11)–Ge(1)–C(13)	108.2(5)	Ge(1)Sb–Ge(2)C(23)	77.6(4)
Sb...Sb ^a	386.0(2)	C(12)–Ge(1)–C(13)	106.3(5)		
		C(21)–Ge(2)–C(22)	107.8(6)		
Sb...Ge(1') ^b	413.1(1)	C(21)–Ge(2)–C(23)	107.8(6)		
Sb...Ge(2') ^b	396.6(2)	C(21)–Ge(2)–C(23)	107.8(6)		
		C–Ge–C	107.5		
		Sb–Sb...Sb ^a	170.54(4)		

^a Intermolekular (entsprechender Abstand bei $+22^\circ\text{C}$ für **3** 389.1(1) pm). ^b Intramolekular (entsprechende Abstände bei $+22^\circ\text{C}$ für **3** 423.8(1) und 404.6(1) pm).

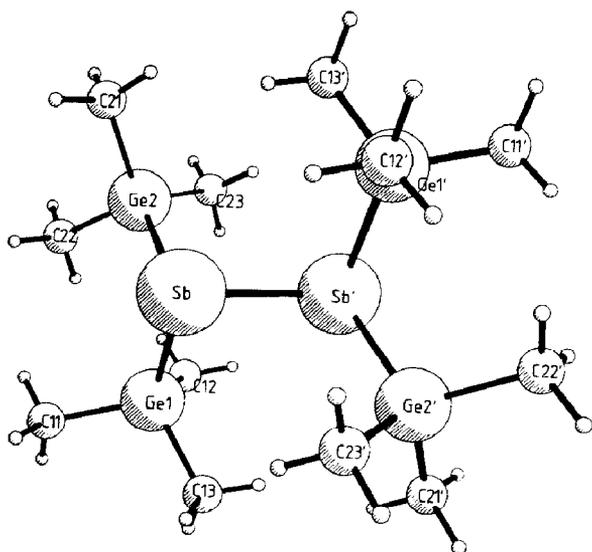


Fig. 1. Gefundenes $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{SbSb}(\text{GeMe}_3)_2$ -Molekül (zentrosymmetrisch ergänzte Atome mit ' markiert).

Struktur von $(\text{Me}_3\text{Ge})_4\text{Sb}_2$ (2)

Tetrakis(trimethylgermyl)distiban (2) kristallisiert isomorph mit **1** [5] und **3** [6] in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14). Tabelle 1 stellt die Zellparameter der drei Distibane einander gegenüber.

Die Kristallstruktur von **2** wurde wegen seiner thermischen Labilität und Lichtempfindlichkeit bei -110°C (163 K) bestimmt. Tabelle 2 enthält Lage- und Temperaturparameter. Figur 1 zeigt das gefundene zentrosymmetrische **2**-Molekül. Tabelle 3 faßt relevante Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel zusammen. Die Sb–Ge-Abstände entsprechen mit 263 pm gut der Summe der Atomradien (143 + 122 pm). Auch in **2** sind die Einzelmoleküle über kurze Sb ··· Sb-Kontakte intermolekular miteinander verknüpft; zum numerischen Wert vgl. unten.

Koeffizienten des Tensors $\underline{\alpha}$ (krist) der thermischen Ausdehnung

Mit Ausnahme des Winkels β läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten im untersuchten Bereich (150 bis 300 K) gut mit Ausgleichsgeraden beschreiben. Tabelle 4 gibt Achsenabschnitte, Steigungen, deren Standardabweichungen sowie lineare Korrelationskoeffizienten wieder.

Die schlechte Korrelation von β ist eine Folge der rechnerischen Ermittlung der Gitterkonstanten aus gemessenen Glanzwinkeln, da im monoklinen Fall die Größen a , c , und $\cos(\beta)$ nicht unabhängig voneinander sind. Umgehen läßt sich diese Schwierigkeit durch Benutzung der Diagonalen $(a + c)$ anstelle von β für die weitere Rechnung.

Aus den Geradensteigungen nach Tabelle 4 und den Gitterkonstanten bei den jeweiligen Temperaturen der Strukturbestimmung (163 K für **2**, 295 K für **3**) berechnen sich $\underline{\alpha}$ (krist), der kristallographische Tensor der thermischen Ausdehnung und nach Hauptachsentransformation die zugehörigen Eigenwerte λ (Tabelle 5). Da für beide Verbindungen der Tensor $\underline{\alpha}$ (krist) positiv definiert ist, kann dieser geometrisch als Ellipsoid mit den drei Hauptachsen $\lambda(x)$, $\lambda(y)$ und $\lambda(z)$ interpretiert werden. Die zugehörigen Eigenvektoren, die dann als kartesische Basisvektoren x , y und z aufgefaßt werden können, schließen die angegebenen Winkel mit dem

Tabelle 4

Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten a_i von **2** und **3** im Bereich 150 bis 300 K. Darstellung durch Konstanten der linearen Regression gemäss $a_i = a_i^0 + (\partial a_i / \partial T) \cdot T$ (r Regressionskoeffizient)

	a^a	b^a	c^a	$(a + c)^a$	β^b	V^c
2 a_i^0	660.9(6)	1676.1(7)	1021.3(10)	1160.2(3)	95.68(12)	1125(2)
$\partial a_i / \partial T$	0.0487(27)	0.1016(33)	0.1113(49)	0.1314(15)	-0.00155(60)	0.2859(89)
r	0.9960	0.9970	0.9970	0.9996	-0.7355	0.9973
3 a_i^0	657.5(5)	1745.5(6)	1050.5(3)	1203.6(5)	93.63(6)	1202(1)
$\partial a_i / \partial T$	0.0614(21)	0.1069(23)	0.0933(10)	0.1035(20)	0.00046(23)	0.304(57)
r	0.9970	0.9961	0.9967	0.9964	0.6405	0.9978

^a Einheiten für a , b , c , $(a + c)$: a_i^0 in pm, $\partial a_i / \partial T$ in pm/K. ^b Einheiten für β : a_i^0 in Grad, $\partial a_i / \partial T$ in Grad/K. ^c Einheiten für V : a_i^0 in 10^6 pm³, $\partial a_i / \partial T$ in 10^6 pm³/K.

Tabelle 5

Thermische Ausdehnung von **2** und **3** bei den Temperaturen der jeweiligen Strukturbestimmung: Kristallographischer Tensor $\alpha(\text{krist})$, Eigenwerte $\lambda(x, y, z)$ und Komponenten $\lambda(d)$ in Richtung der intra- und intermolekularen Antimon-Schweratom-Bindungen (10^{-5} K^{-1}); Winkel zwischen den Eigenvektoren x, y, z und den Gitterrichtungen a, b, c und d

	2 (M = Ge, T = 163 K)			3 (M = Sn, T = 295 K)		
	$\alpha(\text{krist})$	λ	Winkel (Grad) zu	$\alpha(\text{krist})$	λ	Winkel (Grad) zu
		x	y	x	y	z
	7.390	0.	2.386	9.062	0.	-0.6647
	0.	6.001	0.	0.	6.014	0.
	0.7764	0.	10.854	-0.2425	0.	8.619
	λ	Winkel (Grad) zu	x	y	z	
x	6.919					
y	6.001					
z	11.324					
a	7.281	-16.5	90.	73.5	90.	61.3
b	6.001	90.	0.	90.	0.	90.
c	10.707	-112.0	90.	22.0	90.	-32.4
d(Sb-Sb)	7.572	21.5	92.4	68.6	32.4	89.5
d(Sb-M(1))	6.446	80.0	165.0	101.0	76.5	57.6
d(Sb-M(2))	11.015	108.7	100.6	21.7	120.4	98.3
d(Sb...Sb) ^a	7.266	13.1	88.2	77.1	26.0	33.3
d(Sb...M(1)) ^b	7.046	138.8	49.8	97.4	90.4	64.0
d(Sb...M(2)) ^b	9.715	117.2	81.3	151.3	50.9	105.6
				104.6	90.0	163.2

^a Intermolekular. ^b Intramolekular.

pm. Zieht man den Sb ··· Sb-Kontakt von 399 pm bei +20 °C für **1** hinzu [5], so wird eine deutliche Zunahme der intermolekularen Sb ··· Sb-Wechselwirkung beim Übergang von **1** zu **2** sichtbar, während zwischen **2** und **3** bei Raumtemperatur nur noch ein minimaler Unterschied besteht, der jedoch mit fallender Temperatur ausgeprägter wird.

UV-VIS-Spektren von 1–6

Die UV-VIS-Spektren der Distibane **1–6** wurden von Festkörpern, Schmelzen oder Lösungen in Cyclohexan oder Benzol bei verschiedenen Temperaturen mit Hilfe der diffusen Reflexion oder im Fall der verdünnten Lösungen der Absorption aufgenommen. Die spektroskopischen Daten sind in der Tabelle 6 zusammengestellt. Ein repräsentatives Beispiel der spektralen Veränderungen illustriert die Fig. 3 mit den diffusen Reflexionsspektren von **2** als Festkörper und in gesättigter Lösung in Cyclohexan.

In den Spektren der Distibane **1–5**, die alle Rot–Gelb-Farbwechsel zeigen, finden sich folgende Gemeinsamkeiten:

1. Die roten Festkörper von **1–5** haben eine kontinuierliche Absorption von 250 bis 600 nm mit mehreren breiten Maxima.
2. Beim Lösen von **1–3** oder beim Schmelzen von **4** entstehen gelbe Phasen mit gänzlich unterschiedlichem Spektrenhabitus und einer Blauverschiebung der Absorptionsgrenze um ca. 100 nm. Ähnliche spektrale Veränderungen werden im Fall

Tabelle 6

UV-VIS-Daten von **1–6** aus diffusen Reflexionsspektren und Transmissionsmessungen

Probe	Konz. (mol/l)	Absorptionsmaxima nm [f(R)], (ε)
1 solid.		530 [0.1], 375 [0.2], 250 [0.1]
1 solv. ^a	0.110	430 [1.3], 370 [1.3], 315 [1.1], 270 [1.1]
1 solv. ^a	0.0001	230 (26400)
2 solid.		520 [0.4], 380 [0.4], 270 [1.1]
2 solv. ^a	0.053	400 S [2.5], 375 [3.1], 270 [1.5]
2 solv. ^a	0.0001	230 (26400)
3 solid.		510 [1.3], 360 [0.5], 310 [1.4], 270 [1.1]
3 solv. ^a	0.036	360 [4.2], 305 [4.0], 260 [4.1]
3 solv. ^a	0.0004	230 (77000)
4 solid. ^b		540 [0.4], 280 [0.4]
4 liqu.		450 [9.0], 380 [7.5], 310 [7.5], 250 [9.0]
4 solv. ^c	0.05	335 [5.1], 310 [5.7], 250 [6.1]
4 solv. ^d	0.05	480 [1.2], 360 [1.2], 310 [1.5], 240 [1.9]
5 solid. ^e		510 [0.4], 450 [0.5], 360 [0.5]
5 solid. ^f		450 [0.4], 380 [0.4], 320 [0.4]
5 liqu.		440 [2.4], 385 [2.0], 320 [1.8], 275 [1.8]
6 solid.		410 S [1.2], 370 [1.5], 250 [1.6]
6 solv. ^a	0.02	360 [1.3], 260 [1.2]
6 solv. ^a	0.0002	310 S (4180), 286 (4900), 250 (15000)

solid. = als Festkörper, liqu. = als Flüssigkeit, solv. = in Lösung, S = Schulter; $f(R) = (1 - R)^2 / 2R$; $R = I_{\text{refl.}} / I_{\text{refl. Standard}}$ [12]; Temp. 25 °C, wenn nicht anders angegeben; ^a In C₆H₁₂, ^b –50 °C, ^c In C₆H₆ bei 25 °C, ^d In C₆H₆ bei –30 °C, ^e –110 °C, ^f –60 °C.

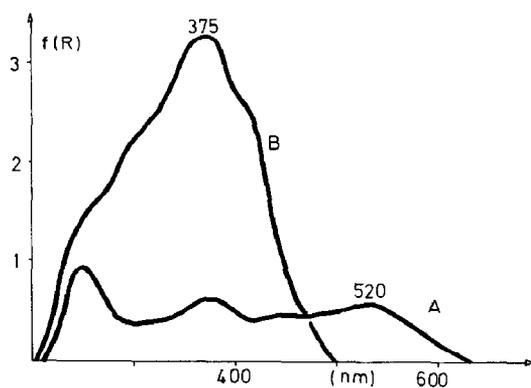


Fig. 3. Diffuse Reflexionsspektren von $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{SbSb}(\text{GeMe}_3)_2$ bei Raumtemperatur; A: Festkörper; B: ges. Lösung in Cyclohexan.

von **5** im festen Zustand beim Übergang von der roten zur gelben Phase beobachtet. 3. Eine weitere kontinuierliche Blauverschiebung der Absorptionsgrenze erfolgt mit abnehmender Konzentration in Lösung bis sich in hochverdünnten, dem Auge farblos erscheinenden Lösungen eine einzelne schmale Absorption bei 230 nm zeigt. Das als optisch unauffälliger Standard gewählte Tetraphenyldistiban zeigt deutlich geringere spektrale Veränderungen beim Lösen.

Im Fall von Tetramethyldistiban (**4**) wurden noch zusätzliche Farbeffekte spektroskopisch dokumentiert:

1. Beim Abkühlen des Festkörpers von 0°C auf -160°C wechselt die Farbe wieder von rot nach gelb und die Absorptionsgrenze wird zum Blauen hin verschoben.
2. Eine deutliche Rotverschiebung des Spektrums von **4** in Benzol tritt auf, wenn die gelbe Lösung auf -30°C abgekühlt wird und sich ein oranges Glas bildet.

Diskussion

Die Struktur und das Absorptionsverhalten von **2** fügen sich, wie die Tabelle 7 zeigt, gut in den bei **1**, **3**, **4** und anderen roten Distibanen gefundenen Zusammenhang ein. Deutlich unterscheidet sich hiervon das gelbe Distiban **6**. Innerhalb der Gruppe der Verbindungen **1–4** ist jedoch ein einfacher Zusammenhang zwischen den $\text{Sb} \cdots \text{Sb}$ -Abständen und der Lage der jeweiligen Absorptionsmaxima nicht zu erkennen.

Tabelle 7

Intermolekulare $\text{Sb} \cdots \text{Sb}$ -Wechselwirkungen und UV-VIS-Daten von Distibanen im Festkörper bei Raumtemperatur

Verbindung	$d(\text{Sb} \cdots \text{Sb})$ (pm)	$\angle(\text{Sb}-\text{Sb} \cdots \text{Sb})$ ($^\circ$)	Absorptionsmaxima (nm)
1	399	165.8	530
2	390	170.5	520
3	389	173.5	510
4	368	179.2	540
6	429 [18]	108.1	370

Experimenteller Teil

Die Darstellung von **4** [13,14], **5** [13] und **6** [15] erfolgte nach bekannten Vorschriften.

Darstellung von **1** und **2**

In 3.0 g (3.1 mmol) flüssiges $(\text{Me}_3\text{Ge})_3\text{Sb}$ [16] wurde mit einer Kanüle vorsichtig Luft eingeleitet bis ein Farbumschlag nach rot erfolgte. Dabei wurde der Reaktionsverlauf NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach zweistündigem Rühren wurde $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{O}$ i. Vak. entfernt und der Rückstand in Petrolether aufgenommen. Bei -18°C bilden sich 1.5 g (66.6%) **2** in Form roter Kristalle. Analog erfolgt auch die Darstellung von 1.4 g (48%) **1** aus 4.0 g (10.9 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$ [17] und Luft.

Röntgenuntersuchung an **2** und **3**

Zur Bestimmung der Reflexintensitäten von **2** (Kappa-Diffraktometer CAD4, Enraf-Nonius, Tieftemperatureinrichtung FR-558-SH mit Temperaturstabilisation über elektronische Rückführung) diente ein in eine Glaskapillare eingeschmolzener Kristall der Ausmaße $0.68 \times 0.175 \times 0.26$ mm (acht Flächen mit Indices $\{011\}$, $\pm(110)$ und $\pm(001)$); $\omega/2\theta$ -Modus, monochromatisierte Mo-Strahlung. Während der Messung zeigten die Standardreflexe ein breites Band von Intensitätsschwankungen (ca. 15%), an das alle übrigen Reflexe angepaßt wurden. Nach den üblichen Korrekturen ergaben sich 3315 unabhängige $|F^2|$ -Werte (alle Reflexen bis $\sin \theta/\lambda$ 0.7265); 752 Reflexe besaßen eine Intensität von $I \leq 2\sigma(I)$ und wurden nicht weiter verwendet.

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten dienten im positiven und negativen θ -Bereich zentrierte Peak-Maxima von jeweils 25 hochindizierten Reflexen. Die Zentrierung erfolgte für **2** bei 8 Temperaturen im Bereich -110 bis -20°C , für **3** bei 12 Temperaturen im Bereich -50 bis $+15^\circ\text{C}$.

Kristallstrukturbestimmung von **2**

Die Schweratomlagen wurden der Patterson-Synthese entnommen, eine Foursynthese zeigte die Kohlenstoffatome. Die Struktur (alle Nicht-H-Atome anisotrop, H-Atome reitend auf den C-Atomen mit gemeinsamen isotropen U) konvergierte bei $R = 0.0631$ (gewichtetes $R = 0.1035$, Gewichtssetzung gemäß $w = k/(\sigma^2(F) + g \cdot F^2)$ mit $g = 0.00877$), 2563 Reflexe bei 85 verfeinerten Parametern. Tabellen der gemessenen und berechneten Strukturamplituden und der H-Atomlagen können angefordert werden. Die Berechnungen erfolgten mit Hilfe der Programmsysteme SHELX-76 und SHELX-86 [19] auf einer Rechenanlage HB-DPS-8/70.

Berechnung des Tensors $\underline{\alpha}(\text{krist})$

Für die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten wurde ein linearer Zusammenhang angenommen mit im wesentlichen instrumentell verursachten Abweichungen von den Ausgleichsgeraden und dementsprechender Wichtung mit $1/\sigma^2$. Über die Definition $\alpha_{ij} = 1/2 (dg_{ij}/dT)$ (mit g_{ij} Komponenten des metrischen Tensors g) und $\alpha_j^i = g^{ik} \cdot \alpha_{kj}$ (mit g^{ik} Komponenten des inversen metrischen

Tensors g^*) wurden die Komponenten α_j^i von $\underline{\alpha}(\text{krist})$ berechnet [20]. Die Eigenwerte λ ergaben sich durch Lösung von $(\underline{\alpha}(\text{krist}) - \lambda_i \cdot \underline{1}) \cdot x_i = 0$ [21]. Die thermischen Koeffizienten $\lambda(d)$ wurden berechnet als $\lambda(d) = (\underline{d} \cdot \underline{\alpha}(\text{krist}) \cdot \underline{d})/d^2$.

UV-VIS Spektren

Die Reflektionsspektren wurden mit Hilfe eines Integrationskugelzusatzes für UV-VIS-Spektrophotometer der Serie 55X der Fa. Perkin-Elmer gegen BaSO₄ als Weisstandard aufgenommen.

Dank

Wir danken der Stiftung Volkswagenwerk, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung.

Literatur

- 1 H.J. Breunig und V. Breunig-Lyriti, Z. Naturforsch. B, 34 (1979) 926.
- 2 H.J. Breunig, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 244.
- 3 H.J. Breunig, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 990.
- 4 (a) F.A. Paneth, Trans. Faraday Soc., 30 (1934) 179; (b) O. Kundt, H. Riffel, G. Becker und A. Simon, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 317; (c) A.J. Ashe, III, E.G. Ludwig, J. Oleksyszyn und J.C. Huffman, Organometallics, 3 (1984) 337.
- 5 G. Becker, H. Freudenblum und C. Witthauer, Z. Anorg. Allg. Chem., 492 (1982) 37.
- 6 S. Roller, M. Dräger, H.J. Breunig, M. Ateş und S. Güleç, J. Organomet. Chem., 329 (1987) 319.
- 7 G. Becker, M. Meiser, O. Mundt und J. Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem., 569 (1989) 62.
- 8 A.J. Ashe, III, W. Butler und T.R. Diephouse, J. Amer. Chem. Soc., 103 (1981) 207.
- 9 T. Hughbanks, R. Hoffmann, Myung-Hwan Whangbo, K.R. Stewart, O. Eisenstein und E. Canadell, J. Amer. Chem. Soc., 104 (1982) 3876.
- 10 A.J. Ashe, III, Adv. Organomet. Chem., im Druck.
- 11 H.J. Breunig, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 111.
- 12 L. Schläfer, G. Gliemann, Einführung in die Ligandenfeldtheorie, Frankfurt, 1967, S. 15.
- 13 H.J. Breunig, V. Breunig-Lyriti und T.-P. Knobloch, Chemiker Ztg., 101 (1977) 399.
- 14 H.J. Breunig in R.B. King, J.J. Eisch (Hrsg.), Organometallic Syntheses, Vol. 3, Elsevier, Amsterdam, 1986, S. 625.
- 15 W. Hewertson und H.R. Watson, J. Chem. Soc., (1962) 1490.
- 16 I. Schumann und H. Blass, Z. Naturforsch. B, 21 (1966) 1105.
- 17 E. Amberger und R.W. Salazar, J. Organomet. Chem., 8 (1967) 111.
- 18 K. v. Deuten und D. Rehder, Cryst. Struct. Comm., 9 (1980) 167.
- 19 G. Sheldrick, Cambridge, 1976; Göttingen, 1986.
- 20 D.E. Sands, Vectors and Tensors in Crystallography, Addison-Wesley Publ. Comp., London, 1982.
- 21 W.R. Busing und H.A. Levy, Acta Cryst., 11 (1958) 450.