

*Journal of Organometallic Chemistry*, 427 (1992) 39–48  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 22401

## Strukturen von $[\text{Me}_4\text{Sb}]_2[\text{MeSbI}_4]$ , $\text{MeSbI}_2$ , und $[\text{Me}_4\text{Sb}]\text{I}$ . Darstellung von $\text{Me}_3\text{Sb} \cdot \text{MeSbI}_2$ und Farbwechsel bei $\text{Me}_4\text{Sb}_2 \cdot \text{Me}_2\text{SbBr}$

Hans Joachim Breunig, Klaus H. Ebert, Sabahittin Gülec

*Fachbereich 2 der Universität Bremen, Postfach 330440, W-2800 Bremen 33 (Deutschland)*

Martin Dräger

*Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie, Universität Mainz,  
 Johann-Joachim-Becher-Weg 24, W-6500 Mainz (Deutschland)*

D. Bryan Sowerby, Michael J. Begley

*Department of Chemistry, University of Nottingham, University Park, Nottingham NG7 2RD (UK)*

und Ulrich Behrens

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität, Martin-Luther-King-Platz 6,  
 W-2000 Hamburg 13 (Deutschland)*

(Eingegangen den 11. September 1991)

### Abstract

The crystal structures of the complex  $[\text{Me}_4\text{Sb}]_2[\text{MeSbI}_4]$  (1) and its precursors  $\text{MeSbI}_2$  (2) and  $[\text{Me}_4\text{Sb}]\text{I}$  (3) are reported. In 1 there are tetrahedral cations and square pyramidal anions with Sb–I distances of 290–320 pm. The structure of 2 contains  $\text{MeSbI}_2$  molecules. They associate *via* iodine bridges to form linear chains with alternating short and long Sb–I distances. The coordination around antimony is distorted tetragonal pyramidal. The tetrahedral coordination of the ions in 3 results in the formation of a wurtzite type structure with antimony–iodine distances of 406 and 435 pm. The novel adducts  $\text{Me}_3\text{Sb} \cdot \text{MeSbI}_2$  (4) and  $\text{Me}_2\text{SbSbMe}_2 \cdot \text{Me}_2\text{SbBr}$  (5) are formed by reaction of the components. They decompose easily with formation of antimony(V) compounds. Crystals of 5 are yellow but become reversibly black on cooling.

### Zusammenfassung

Die Kristallstrukturen des Komplexes  $[\text{Me}_4\text{Sb}]_2[\text{MeSbI}_4]$  (1) und seiner Edukte  $\text{MeSbI}_2$  (2) und  $[\text{Me}_4\text{Sb}]\text{I}$  (3) werden mitgeteilt. In 1 liegen tetraedrische Kationen und tetragonal pyramidale Anionen

---

Correspondence to: Dr. H.J. Breunig, Fachbereich 2 der Universität Bremen, Postfach 330440, W-2800 Bremen 33, Deutschland.

mit Sb–I-Abständen von 290–320 pm vor. Die Struktur von **2** enthält  $\text{MeSbI}_2$ -Moleküle, die über Iodbrücken zu linearen Ketten verknüpft sind. Dabei alternieren kurze mit langen Sb–I-Abständen. Die Koordination am Antimon ist ebenfalls verzerrt tetragonal pyramidal. Im Salz **3** koordinieren die Ionen tetraedrisch, so daß ein Gitter vom Wurtztyp mit Antimon–Iod-Abständen von 406 und 435 pm resultiert. Die neuen Addukte  $\text{Me}_3\text{Sb} \cdot \text{MeSbI}_2$  (**4**) und  $\text{Me}_2\text{SbSbMe}_2 \cdot \text{Me}_2\text{SbBr}$  (**5**) bilden sich aus den Komponenten. Sie zerfallen leicht unter Bildung von Antimon(V) Verbindungen. Kristalle von **5** sind bei Raumtemperatur gelb und werden beim Abkühlen reversibel schwarz.

## Einleitung

Einige Distibane, wie  $\text{Me}_4\text{Sb}_2$  oder  $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Sb}_2$  [1] zeigen ungewöhnliche Farbwechsel, besonders beim Kristallisieren aus der Lösung oder der Schmelze. Sie werden daher "thermochrome Distibane" genannt [1]. Für die Farbvertiefungen wird der Aufbau von Kettenstrukturen mit engen zwischenmolekularen Kontakten verantwortlich gemacht. Nachdem wir in diesem Zusammenhang Distibane [2] und Chalkogenostibane [3] untersucht haben, interessierten uns die Strukturen und Farben von Iodstibanen und von Addukten mit Halogenstibanen als Akzeptoren. Wir berichten hier über die Kristallstruktur des gelben Addukts  $\text{MeSbI}_2 \cdot 2\text{Me}_4\text{SbI}$  (**1**), und seiner Komponenten, des gelben  $\text{MeSbI}_2$  (**2**) und des farblosen  $\text{Me}_4\text{SbI}$  (**3**). Das Addukt **1** wurde bereits in den zwanziger Jahren von Morgan und Davies aus Tetramethyldistiban mit überschüssigem Methyljodid [4] und in jüngerer Zeit aus den Komponenten hergestellt [5]. Ferner berichten wir über die Synthese und Eigenschaften des Addukts  $\text{Me}_3\text{Sb} \cdot \text{MeSbI}_2$  (**4**) und der thermochromen Verbindung  $\text{Me}_2\text{SbSbMe}_2 \cdot \text{Me}_2\text{SbBr}$  (**5**).

## Darstellung und Kristallstrukturen von **1**, **2** und **3**

Einkristalle von **1** wurden durch fraktionierte Kristallisation der aus Methyljodid und Tetramethyldistiban erhaltenen Produkte [5] aus Methanol oder Ethanol gewonnen. Gelbe Nadeln von **2** kristallisierten aus Petrolether nach der Umsetzung von  $\text{Me}_2\text{SbI}$  mit  $\text{SbI}_3$ . Die Darstellung von **3** aus  $\text{Me}_3\text{Sb}$  und  $\text{MeI}$  erfolgte wie beschrieben [5].

Die Kristalldaten von **1**, **2** und **3** befinden sich in der Tabelle 1. Die Tabelle 2 enthält die Lage- und Temperaturparameter und in der Tabelle 3 sind die Abstände und Winkel zusammengestellt.

In der Kristallstruktur von **1** bauen die in der Fig. 1 gezeigten  $\text{Me}_4\text{Sb}$ -Kationen und  $\text{MeSbI}_4$ -Anionen ein Gitter auf, das einem stark verzerrten Antifluorit-Typ entspricht. Die Stiboniumionen sind tetraedrisch mit einem mittleren Sb–C-Abstand von 211 pm. In den komplexen Anionen bilden die Iodatome die Basis einer quadratischen Pyramide mit der Methylgruppe an der Spitze. Das Antimon liegt nahe beim Zentrum der quadratischen Grundfläche, so daß eine psi-oktaedrische Koordination resultiert. Von den beiden senkrecht aufeinander stehenden, ungefähr linearen I–Sb–I-Anordnungen hat die eine sehr ähnliche Sb–I-Abstände (299, 305 pm), während die andere unterschiedliche Bindungslängen (291, 320 pm) besitzt. Solche symmetrischen und asymmetrischen I–Sb–I-Gruppierungen sind für hypervalente Antimon(III)iodide nicht ungewöhnlich [6,7]. Sie können durch Vierelektronen-Dreizentren-Bindungen beschrieben werden [8]. Zwischen den  $\text{Me}_4\text{Sb}$ - und den  $\text{MeSbI}_4$ -Ionen gibt es  $\text{Sb} \cdots \text{I}$ -Kontakte von 408–417 pm, die im

Tabelle 1

Kristalldaten von **1**, **2** und **3** (Mo- $K_{\alpha_1}$ -Strahlung,  $\lambda$  70.926 pm)

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	hexagonal
Kristallform	Nadeln	Nadeln	Nadeln
Kristallfarbe	gelb	gelb	weiß
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$P1$ (quer)	$P6(3)mc$
Z	4	2	2
<i>a</i> (pm)	1032.2(3)	449.9(1)	727.7(1)
<i>b</i> (pm)	1340.6(3)	783.5(2)	727.7(1)
<i>c</i> (pm)	1801.8(3)	921.4(4)	1037.8(4)
$\alpha$ (°)		83.7(3)	
$\beta$ (°)		88.7(3)	
$\gamma$ (°)		73.4(2)	
$V$ ( $\times 10^6$ pm <sup>3</sup> )	2493	309	476
Summenformel	$C_9H_{27}I_4Sb_3$	$CH_3I_2Sb$	$C_4H_{12}ISb$
Molare Masse	1008.18	390.59	308.79
$d_{\text{rönt}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	2.69	4.19	2.15
<i>R</i> (%)	3.72	5.86	2.52
<i>R<sub>w</sub></i> (%)	3.73	5.83	2.65
$w = (\sigma^2(F) + gF^2)^{-1}$			
<i>g</i>	0.0002	0.0002	0.0004

Kristall eine schraubenförmige Anordnung vom Typ  $(\cdots Sb(Me_4) \cdots I-Sb-I \cdots)_n$  aufbauen. Dabei werden die  $Me_4Sb$ -Tetraeder zweifach durch Iod überkappt. Die zusätzlichen  $Me_4Sb$ -Einheiten sind nur einfach mit Iod überkappt.

Die Struktur von **2** wird in den Fig. 2 und 3 gezeigt. Sie ist mit der des Anions in **1** verwandt. Trigonal pyramidale  $MeSbI_2$ -Moleküle mit Sb-I-Bindungsabständen von 276 und 280 pm bilden über Iodkontakte von 340 und 347 pm ein Koordinationspolymer. Dabei besetzen die Methylgruppen die Spitze und die Iodatome die Basis von tetragonalen Pyramiden, die über gegenüberliegende Kanten der Basis zu ebenen Bändern verknüpft sind. Es liegt also auch in **2** eine verzerrte psioktaedrische Koordination am Antimon vor. Die Methylgruppen ragen stets auf der gleichen Seite aus der Ebene der Iod- und Antimonatome heraus. Im Kristall sind die Bänder zu Antimon-Iod-Doppelschichten angeordnet, die durch Schichten aus Methylgruppen getrennt werden.

Die Struktur von **3** enthält ebenso wie **1** gut tetraedrische  $Me_4Sb$ -Ionen. Diese bauen mit Iodid das Gitter eines verzerrten Wurtzit-Typs auf. Die  $Sb \cdots I$ -Kontaktabstände betragen 406 pm und sind damit ungefähr gleich lang wie die entsprechenden Abstände zwischen den Ionen von **1**. In der Fig. 4 ist ein Ausschnitt des Gitters gezeigt, der die gegenseitige tetraedrische Koordination der Anionen und Kationen deutlich macht. Wie bei **1** liegen die Iodzentren über der Mitte der Tetraederflächen der Kationen.

Beim Vergleich der Strukturen von **1** und **3** fällt auf, wie ähnlich die unverzerrt tetraedrische Geometrie der Kationen und die Abstände zwischen den Ionen sind. Diese strukturelle Verwandtschaft bestätigt die ionische Formulierung von **3**.

#### Darstellung und Eigenschaften von $Me_3Sb \cdot MeSbI_2$ (**4**) und $Me_4Sb \cdot Me_2SbBr$ (**5**)

Zur Darstellung von **4** wird eine Lösung von  $Me_2SbI$  in Petrolether einige Tage bei  $-20^\circ C$  gelagert. Dabei entsteht **4** als gelber kristalliner Festkörper, der an der

Tabelle 2

Lage- und Temperaturparameter von **1**, **2** und **3** mit Standardabweichungen

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}^a$
<b>1</b>				
Sb(1)	0.94038(8)	0.08283(6)	0.11014(4)	0.0417(7)
I(1)	0.66365(8)	0.00364(8)	0.12110(6)	0.0670(10)
I(2)	1.21854(10)	0.14412(9)	0.11238(7)	0.0782(12)
I(3)	1.00571(10)	-0.07793(7)	-0.01568(6)	0.0626(9)
I(4)	0.87576(12)	0.22602(8)	0.22572(6)	0.0773(11)
C(1)	0.9943(15)	0.0286(10)	0.1919(9)	0.071(15)
Sb(2)	0.48253(9)	0.35457(6)	0.18023(5)	0.0496(8)
C(2)	0.4649(16)	0.2449(10)	0.2637(8)	0.070(17)
C(3)	0.6162(16)	0.4633(11)	0.2192(8)	0.072(16)
C(4)	0.2993(14)	0.4189(11)	0.1625(10)	0.071(17)
C(5)	0.5538(15)	0.2884(10)	0.0832(7)	0.061(14)
Sb(3)	0.93416(9)	0.61122(7)	0.04400(5)	0.0538(9)
C(6)	1.1273(13)	0.6546(12)	0.0568(9)	0.071(16)
C(7)	0.8648(12)	0.6401(11)	0.0637(7)	0.058(13)
C(8)	0.8250(14)	0.6924(14)	0.1199(8)	0.077(18)
C(9)	0.9216(21)	0.4559(11)	0.0696(10)	0.089(21)
<b>2</b>				
Sb(1)	0.81068(25)	0.69576(14)	0.31422(12)	0.0356(10)
I(1)	0.55589(29)	0.41422(15)	0.28590(15)	0.0489(12)
I(2)	0.26929(30)	0.97299(15)	0.31490(15)	0.0514(13)
C(1)	0.8593(40)	0.7558(22)	0.0657(19)	0.044(16)
<b>3</b>				
Sb(1)	0.66667	0.33333	0.39084(10)	0.0479(3)
I(1)	0.66667	0.33333	0.00000	0.0785(6)
C(1)	0.6667	0.3333	0.5880(14)	0.1006(162)
C(2)	0.3553(7)	0.1776(4)	0.3289(7)	0.0665(29)

$$^a U_{\text{eq}} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33}).$$

Luft kurzfristig stabil ist. Lösungen von **4** sind hingegen sehr luftempfindlich. Die irreversible Dismutation von  $\text{Me}_2\text{SbI}$  zu  $\text{Me}_3\text{Sb}$  und **2** wurde bereits früher beobachtet [9]. Sie spielt auch eine wichtige Rolle in der Reaktionsfolge, die zur Bildung von **1** führt [5]. Neu ist hier die Reaktion von  $\text{Me}_3\text{Sb}$  mit **2** zum Addukt **4**.

$$2 \text{Me}_2\text{SbI} \rightarrow \text{Me}_3\text{Sb} + \text{MeSbI}_2 \rightarrow \text{Me}_3\text{Sb} \cdot \text{MeSbI}_2 \quad (1)$$

(4)

Die Zusammensetzung von **4** ergibt sich aus der Elementaranalyse, und dem Massenspektrum, das die Molekülionen von  $\text{Me}_3\text{Sb}$  und  $\text{MeSbI}_2$  zeigt. Die Signale der Komponenten von **4** erscheinen auch im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum frisch bereiteter Lösungen in Benzol. Sie sind nicht signifikant verschoben. Daraus folgt, daß **4** in Benzol zunächst wieder dissoziiert. Später folgt dann eine Redoxdisproportionierung zu  $\text{Me}_3\text{SbI}_2$  und Sb. Die ungenügende Kristallqualität verhinderte bisher die Untersuchung der Struktur von **4**. Vermutlich liegt **4** als Donor-Akzeptor-Komplex [10] vor, der über Iodbrücken dimerisiert.

Das instabile Addukt **5** bildet sich bei der Umsetzung von  $\text{Me}_4\text{Sb}_2$  mit  $\text{Me}_2\text{SbBr}$  nach Gl. 2 zunächst als rote Flüssigkeit, die beim Abkühlen mit flüssigem Stick-

Tabelle 3

Abstände und Winkel von **1**, **2** und **3** mit Standardabweichungen

Abstände (pm)		Bindungswinkel (°)	
<b>1</b>			
Sb(1)–I(1)	305.4(2)	I(1)–Sb(1)–I(2)	173.7(1)
Sb(1)–I(2)	298.7(2)	I(1)–Sb(1)–I(3)	90.5(1)
Sb(1)–I(3)	319.9(1)	I(1)–Sb(1)–I(4)	88.2(1)
Sb(1)–I(4)	290.9(2)	I(2)–Sb(1)–I(3)	89.6(2)
Sb(1)–C(1)	217.1(2)	I(2)–Sb(1)–I(4)	91.7(1)
		I(3)–Sb(1)–I(4)	178.6(2)
		I(1)–Sb(1)–C(1)	87.5(4)
		I(2)–Sb(1)–C(1)	86.2(4)
		I(3)–Sb(1)–C(1)	87.9(2)
		I(4)–Sb(1)–C(1)	91.5(4)
Sb(2)–C(2)	211.1(1)	C(2)–Sb(2)–C(3)	107.4(6)
Sb(2)–C(3)	212.6(2)	C(2)–Sb(2)–C(4)	108.4(6)
Sb(2)–C(4)	210.3(1)	C(2)–Sb(2)–C(5)	109.2(5)
Sb(2)–C(5)	209.4(1)	C(3)–Sb(2)–C(4)	110.6(6)
		C(3)–Sb(2)–C(5)	109.8(6)
		C(4)–Sb(2)–C(5)	111.3(6)
Sb(3)–C(6)	208.9(1)	C(6)–Sb(3)–C(7)	112.0(6)
Sb(3)–C(7)	210.5(1)	C(6)–Sb(3)–C(8)	107.4(6)
Sb(3)–C(8)	207.9(2)	C(6)–Sb(3)–C(9)	107.8(7)
Sb(3)–C(9)	213.6(2)	C(7)–Sb(3)–C(8)	109.0(6)
		C(7)–Sb(3)–C(9)	110.9(6)
		C(8)–Sb(3)–C(9)	109.6(7)
<b>2</b>			
Sb(1)–I(1)	279.9(2)	I(1)–Sb(1)–I(2)	99.1(1)
Sb(1)–I(2)	276.1(2)	I(1)–Sb(1)–C(1)	93.4(5)
Sb(1)–C(1)	230.4(2)	I(2)–Sb(1)–C(1)	91.2(5)
Sb(1)–I(1')	346.7(2)	I(1)–Sb(1)–I(1')	91.1(1)
Sb(1)–I(2')	339.8(2)	I(1)–Sb(1)–I(2')	166.5(1)
<b>3</b>			
Sb(1)–I(1)	405.6(2)		
Sb(1)–C(1)	204.3(2)	C(1)–Sb(1)–C(2)	108.1(2)
Sb(1)–C(2)	207.0(1)		
Sb(1)–I(1')	435.2(1)		

stoff reversibel schwarz wird. Nach kurzer Zeit wachsen aus der Schmelze Kristalle von **5**. Diese sind bei Raumtemperatur gelb und in der Kälte ebenfalls schwarz.



Nach einigen Stunden zerfällt **5** unter Bildung von Sb oder (MeSb)<sub>x</sub>, Me<sub>3</sub>Sb und Me<sub>3</sub>SbBr<sub>2</sub>. Die Identität von **5** ergibt sich aus der Synthese, dem Massenspektrum, das die Molekülionen der Komponenten zeigt und dem interessanten <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. An Stelle der beiden scharfen Singulettensignale von Me<sub>4</sub>Sb<sub>2</sub> bei δ 0.84 und von Me<sub>2</sub>SbBr bei 1.02 ppm erscheint ein sehr breites Signal mit einem

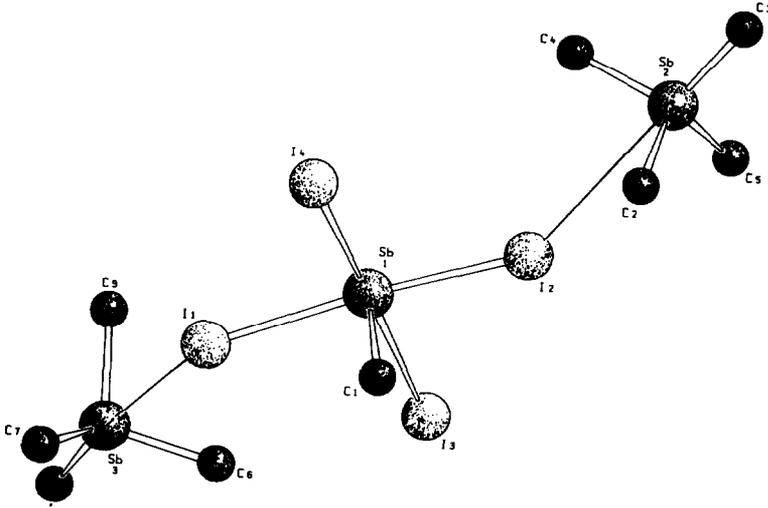


Fig. 1. Struktur der Ionen in  $[\text{Me}_4\text{Sb}]_2[\text{MeSbI}_4]$  (1).

Maximum bei  $\delta$  0.9 ppm. Dies zeigt einen raschen Austausch von  $\text{Me}_2\text{Sb}$ -Gruppen zwischen  $\text{Me}_4\text{Sb}_2$  und  $\text{Me}_2\text{SbBr}$  an und belegt die stöchiometrische Zusammensetzung von 5. Auch bei der Synthese von  $\text{Me}_4\text{Sb}_2$  aus  $\text{Me}_2\text{SbBr}$  und Magnesium [11] kann 5 als Nebenprodukt anfallen.

### Farben von 1–5 und UV-VIS Spektren von 2

Ein gemeinsames Merkmal der Verbindungen 1, 2 und 4, die alle kovalente Sb–I-Bindungen enthalten, ist ihre gelbe Farbe. Im Gegensatz hierzu ist das Salz 3 farblos. Es lag daher nahe, die Sb–I-Einheit als Chromophor zu betrachten, der für die gelbe Farbe verantwortlich ist. Um zu prüfen, wie sich der Aufbau von

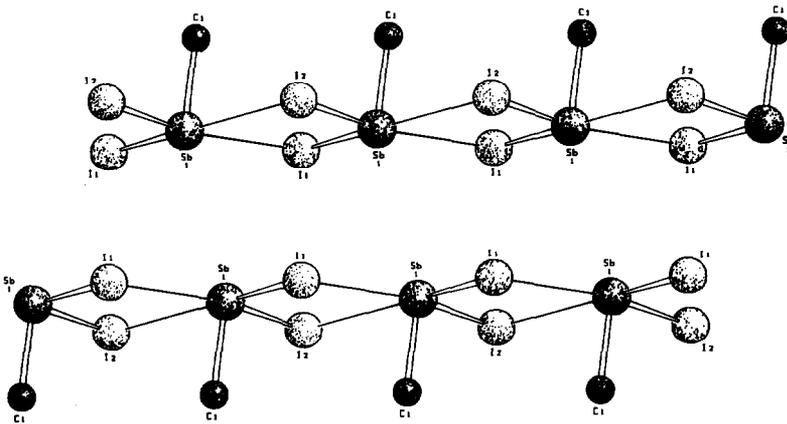


Fig. 2. Anordnung der  $\text{MeSbI}_2$ -Moleküle in der Struktur von 2.

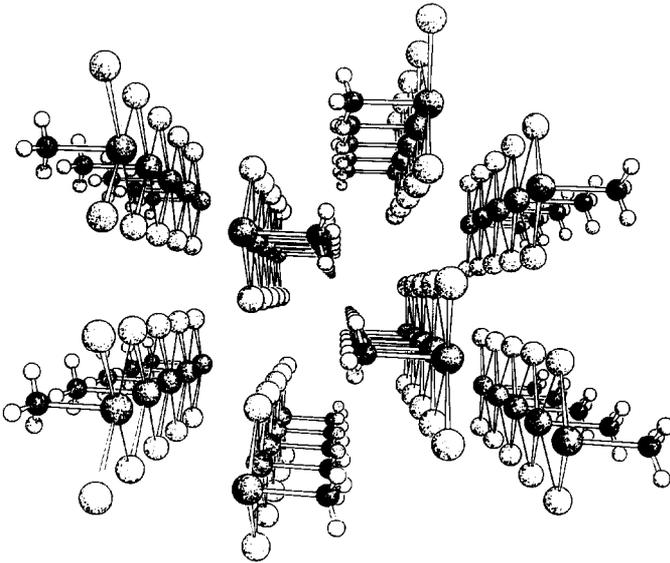


Fig. 3. Anordnung der  $(\text{MeSbI}_2)_n$ -Ketten im Kristall von 2.

Ketten im Festkörper auf die Farbe auswirkt, wurden am Beispiel von 2 UV-VIS-Reflektionsspektren einer gesättigten Lösung und des Festkörpers aufgenommen. Die Spektren zeigt die Fig. 5.

Beim Übergang vom gelösten zum festen Zustand erfolgt eine Rotverschiebung der Absorptionskante von ungefähr 100 nm. Die gelbe Farbe ist also nicht eine Eigenschaft des Moleküls in Lösung, sondern wird durch Wechselwirkungen im Festkörper verursacht. Verschiebungen in einer ähnlichen Größenordnung hatten wir auch bei den thermochromen Distibanen beobachtet [2]. Der Farbwechsel

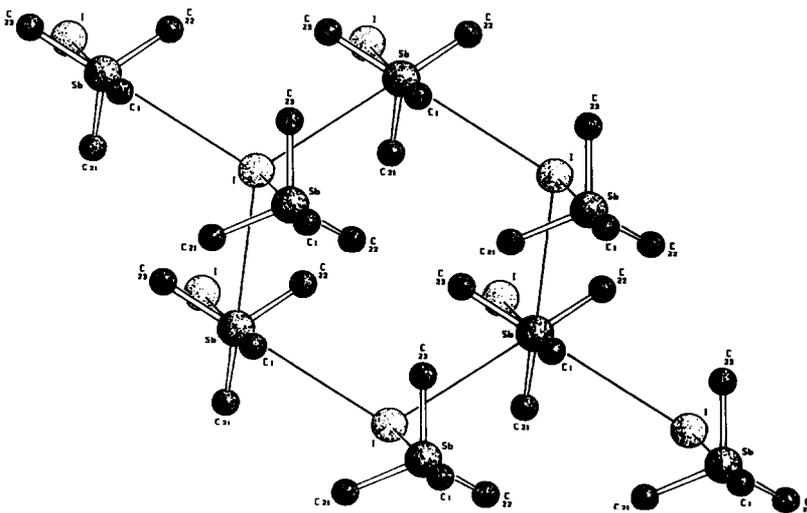


Fig. 4. Umgebung der Ionen in der Struktur von  $[\text{Me}_4\text{Sb}]\text{I}$  (3).

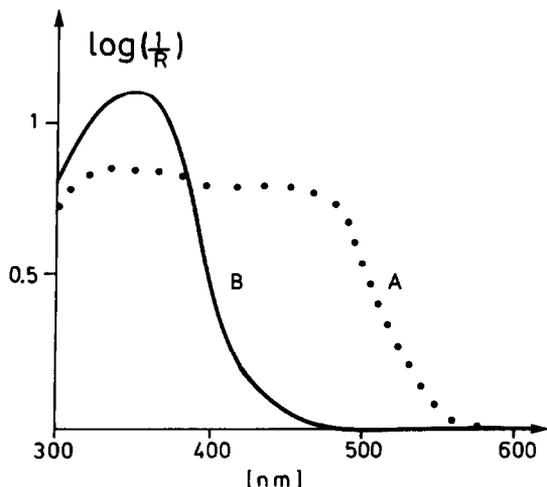


Fig. 5. Diffuse Reflexionsspektren von  $\text{MeSbI}_2$  (2), A: Festkörper; B: gesättigte Lösung in Cyclohexan.

erscheint im Fall von **2** nur deshalb visuell weniger auffällig, weil er sich am Rande des sichtbaren Spektrums abspielt. Ebenso wie bei den thermochromen Distibanen [1] ist als Grund für die Farbvertiefung die stärkere Delokalisierung der Bindungselektronen in den Ketten im Festkörper anzunehmen.

Sehr ungewöhnlich ist das Farbverhalten des Distibanderivates **5**, das in der Kälte schwarz ist, während Tetramethyldistiban selbst unter diesen Bedingungen rote Kristalle bildet. Für die alternierenden Abstände in den Antimonketten des roten Tetramethyldistibans wird die Peierlsverzerrung verantwortlich gemacht [12]. Diese Verzerrung könnte durch teilweise Oxidation der Ketten oder durch die Einführung von Elektronenakzeptoren verringert und damit die Bandlücke der Distibankette verkleinert werden. Leider konnten wegen der Instabilität von **5** bisher röntgenographisch nicht geprüft werden, ob sich in diesem Addukt beim Abkühlen reguläre Antimonketten bilden. Zukünftige Untersuchungen werden sich daher auf Umsetzungen von Tetramethyldistiban mit stabileren Akzeptoren konzentrieren.

## Experimentelles

Alle Arbeiten mit luftempfindlichen Substanzen wurden in Ar-Atmosphäre in Ar-gesättigten, getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung von  $\text{Me}_4\text{Sb}_2$  [11],  $\text{Me}_2\text{SbI}$  [4],  $\text{Me}_2\text{SbBr}$  [4] und  $\text{Me}_4\text{SbI}$  [5] erfolgte wie beschrieben. Experimentelle Daten zu den Strukturanalysen enthält die Tabelle 4. Folgende Spektrometer wurden benutzt: MS, CH 7 A, Varian MAT; NMR, Bruker WH 360, 360 MHz. Die MS-Daten sind auf  $^{121}\text{Sb}$  bezogen. Sie entsprechen den theoretischen Werten.

### *Bis(tetramethylstibonium)tetraiodomethylantimonat (1)*

Die Verbindung **1** wurde, wie beschrieben [5], aus  $\text{Me}_4\text{Sb}_2$  und  $\text{MeI}$  hergestellt und aus Ethanol umkristallisiert. Die dabei entstandenen Einkristalle wurden zur

Tabelle 4

Daten zur Kristallstrukturbestimmung von 1, 2 und 3 [18 \*]

*Allgemeines:* Messgerät: Syntex P2<sub>1</sub>; 2 $\theta$ -Bereich: 5–55°; Graphitmonochromator Mo-K $\alpha$ ; Meßmethode:  $w/2\theta$ -scan; 3 Referenzreflexe; Lösung und Verfeinerung (full matrix; Sb, I und C anisotrop; H-Atome leitend auf den C-Atomen) mit SHELXS-86 [13] und SHELX-76 [14]; Zeichnungen: SCHAKAL [15]

1: Messbereich:  $h$  0 bis 14,  $k$  0 bis 18,  $l$  0 bis 24; 3251 gemessene Reflexe; 3128 unabhängige Reflexe (int.  $R = 0.0196$ ); 2590 Reflexe mit  $F_o > 6\sigma(F_o)$ ;  $\mu$  81.4 cm<sup>-1</sup>; Absorptionskorrektur mit DIFABS [16]; Lösung durch Direkte Methoden; Reflex/Parameterverhältnis: 17.9

2: Messbereich:  $h$  0 bis 6,  $k$  -11 bis 11,  $l$  -12 bis 12; 1595 gemessene Reflexe; 1370 unabhängige Reflexe (int.  $R = 0.0129$ ); 1085 Reflexe mit  $F_o > 6\sigma(F_o)$ ;  $\mu$  133.8 cm<sup>-1</sup>; Absorptionskorrektur mit DIFABS [16]; Lösung durch Patterson Synthese; Reflex/Parameterverhältnis: 28.5

3: Messbereich:  $h$  -10 bis 10,  $k$  -10 bis 10,  $l$  -14 bis 14; 4421 gemessene Reflexe; 468 unabhängige Reflexe (int.  $R = 0.0154$ ); 419 Reflexe mit  $F_o > 6\sigma(F_o)$ ;  $\mu$  55.0 cm<sup>-1</sup>; Absorptionskorrektur nach Kristallabmessung und Flächenindizes; Transmissionsbereich: 0.6415–0.7358; Lösung durch Direkte Methoden; Reflex/Parameterverhältnis: 23.3

Röntgenstrukturanalyse verwendet. Analyse: Gef.: C, 10.23; H, 2.64; C<sub>9</sub>H<sub>27</sub>I<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> ber.: C, 10.72; H, 2.70%. Bei der Umkristallisation aus Methanol enthalten die Kristalle von 1 wechselnde Mengen an Kristallwasser (stets weniger als 1 mol). Die Raumgruppe ( $P2_12_12_1$ ) und die Gitterkonstanten sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich (siehe Tab. 1), jedoch werden die Kristalle im Röntgenlicht instabil, so daß eine Tieftemperaturmessung am Diffraktometer (-80°C) nötig ist. Die Struktur ist jetzt leicht fehlgeordnet und das Kristallwasser besetzt die sechste ("leere") Koordinationsstelle der Gruppe [MeSbI<sub>4</sub>] [17]. Analyse des aus Methanol erhaltenen Produkts 1: siehe Lit. 5.

#### *Methylantimondiiodid (2)*

Zu 1.6 g (6 mmol) frisch hergestelltem Me<sub>2</sub>SbI werden 2.5 g (5 mmol) SbI<sub>3</sub> gegeben, dann wird die Mischung mehrere Stunden bei 25°C gerührt bis sie erstarrt. Das Rohprodukt wird mehrmals mit Petrolether ausgewaschen. Aus den Lösungen wachsen bei 5°C langsam gelbe dünne Nadeln von 2. Die Ausbeute beträgt 0.39 g (10% d. Th.) Weiteres Produkt kann aus dem Rückstand sublimiert werden. Die <sup>1</sup>H-NMR- und MS-Daten stimmen mit der Literatur [9] überein. Gef.: C, 3.02; H, 0.76. CH<sub>3</sub>I<sub>2</sub>Sb ber.: C, 3.02; H, 0.74%.

#### *Methyldiido(trimethylstiban)antimon (4)*

In 50 ml Petrolether werden 3.7 g (13.5 mmol) Me<sub>2</sub>SbI gelöst und in einer Glasampulle eingeschmolzen. Nach 3 d bei -18°C entstehen 1.1 g (30% d. Th.) gelbe Kristalle von 4 (Fp. 91°C). MS (70 eV, 100°C)  $m/e$  (rel. Int.) 390 (10) MeSbI<sub>2</sub>, 375 (8) SbI<sub>2</sub>, 263 (5) MeSbI, 248 (3) SbI, 166 (60) Me<sub>3</sub>Sb, 151 (100) Me<sub>2</sub>Sb, 136 (90), 121 (30). <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta = 0.6$  (S, 9H, Me<sub>3</sub>Sb), 1.81 (S, 3H, MeSbI<sub>2</sub>). Gef.: C, 8.66; H, 2.22; C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>I<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> ber.: C, 8.62; H, 2.17%.

\* Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

*Bromodimethyl(tetramethyldistiban)antimon (5)*

Zu 0.67 g (2.89 mmol) frisch hergestelltem  $\text{Me}_2\text{SbBr}$  werden 0.88 g (2.89 mmol)  $\text{Me}_4\text{Sb}_2$  gegeben. Die Mischung wird kurz gerührt. Es entsteht eine rote Flüssigkeit, aus der langsam gelbe Kristallnadeln von **5** (Fp. 42°C) wachsen. MS (70 eV, 20°C) *m/e* (rel. Int.) 302 (30)  $\text{Me}_4\text{Sb}_2$ , 230 (60)  $\text{Me}_2\text{SbBr}$ , 215 (100);  $^1\text{H-NMR}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta = 0.9$  ppm, Halbwertsbreite 22 Hz; Mit  $\delta_1 = 0.84$ ,  $n_1 = 12\text{H}$  und  $c_1$  für  $\text{Me}_4\text{Sb}_2$  und  $\delta_2 = 1.02$ ,  $n_2 = 6\text{H}$  und  $c_2$  für  $\text{Me}_2\text{SbBr}$  erhält man nach  $\delta_{1,2} = \delta_1 n_1 c_1 + \delta_2 n_2 c_2 / n_1 c_1 + n_2 c_2$  für das Konzentrationsverhältnis der Komponenten den Wert  $c_1/c_2 = 1$ . In Substanz und in Lösung zerfällt **5** auch in der Kälte rasch zu  $\text{Me}_3\text{Sb}$  ( $^1\text{H-NMR}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta = 0.6$ ),  $\text{Me}_3\text{SbBr}_2$  ( $\delta = 1.9$ ) und Sb.

**Dank**

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

**Literatur und Bemerkungen**

- 1 A.J. Ashe III, *Adv. Organomet. Chem.*, 30 (1990) 77.
- 2 S. Roller, M. Dräger, H.J. Breunig, M. Ates und S. Gülec, *J. Organomet. Chem.*, 378 (1989) 327.
- 3 H.J. Breunig und S. Gülec, *Z. Naturforsch., Teil B*, 44 (1989) 1351.
- 4 G.T. Morgan und G.R. Davies, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 110 (1926) 523.
- 5 H.J. Breunig und H. Jawad, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) 417.
- 6 S. Pohl, R. Lotz, W. Saak und D. Haase, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 355.
- 7 J. von Seyerl, O. Scheidsteger, H. Berke und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 311 (1986) 85.
- 8 R.E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 112.
- 9 H.J. Breunig und W. Kanig, *Phosphorus Sulfur*, 12 (1982) 149.
- 10 J.C. Summers und H.H. Sisler, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 862.
- 11 H.J. Breunig, V. Breunig-Lyriti und T.P. Knobloch, *Chem.-Ztg.*, 9 (1977) 399.
- 12 T. Hughbanks, R. Hoffmann, M.-H. Whangbo, K.R. Stewart, O. Eisenstein und E. Canadell, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3876.
- 13 G.M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Program for Crystal Structure Solution, Göttingen, (1986).
- 14 G.M. Sheldrick, *SHELX-76*, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge, (1976).
- 15 E. Keller, *Schakal 88*, A FORTRAN Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg, (1988).
- 16 N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 39 (1983) 158.
- 17 H.J. Breunig und M. Dräger, Publikation in Vorbereitung.
- 18 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56018, des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.