

1620 und 1597 cm^{-1} im IR-Spektrum werden den C=O-Valenzschwingungen zugeordnet. Gegen die Alternativstruktur eines dipolaren Additionsproduktes sprechen sowohl das IR- und das Massenspektrum als auch die gute Löslichkeit von (3) in schwach polaren Lösungsmitteln.

Arbeitsvorschrift

Zu 3.3 g (18 mmol) (1) in 20 ml CH_2Cl_2 läßt man bei Raumtemperatur 2.81 g (18 mmol) (2) in 10 ml CH_2Cl_2 tropfen, wobei unter exothermer Reaktion eine klare Lösung entsteht. Man rührt 1 h und zieht das Lösungsmittel ohne Wärmezufuhr im Vakuum ab. Der weiße Rückstand wird in wenig Benzol aufgenommen, die Lösung filtriert und anschließend langsam eingeeengt. Dabei scheidet sich (3) ab; Ausbeute 5.9 g (97%), $\text{Fp} = 197\text{--}200^\circ\text{C}$. Die Zusammensetzung der Verbindung wird durch Elementaranalyse (C, H, B, N und S) bestätigt.

Eingegangen am 12. Mai 1978 [Z 2]

- [1] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Band 22. Springer-Verlag, Heidelberg 1975.
 [2] W. Storch, W. Jacksties, H. Nöth, G. Winter, Angew. Chem. 89, 494 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 478 (1977).
 [3] Sila- und λ^3 -Phospha-diazaboretidine sind bekannt: W. Fink, Chem. Ber. 96, 1071 (1963); E. Niecke, W. Bitter, Angew. Chem. 87, 34 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 56 (1975).

Eine außerordentlich variationsfähige Festkörperstruktur: Polyiodide vom Typ $\text{Ti}_6\text{I}_6\text{M}_{2/n}^+(\text{I}_4)^{2-}$ ($\text{M} = \text{Ag, Au, Tl, Pb, Bi, Ln, Zr, Hf, Th}$)

Von Albrecht Rabenau und Wolfgang Stoeger^[*]

Im Polyiodid $\text{Ti}_6\text{I}_6\text{Pb}^{2+}(\text{I}_4)^{2-}$ ($\text{Ti}_6\text{PbI}_{10}$)^[1] werden von der Gerüststruktur Ti_6I_6 drei Kanäle pro Elementarzelle parallel zur hexagonalen c-Achse (Raumgruppe $\text{P6}_3\text{c}$) gebildet. Einer der Kanäle besteht aus einer Säule von über Flächen verknüpften I_6 -Oktaedern, in denen die Pb^{2+} -Ionen linear angeordnet sind. In zwei weiteren Kanälen werden die ebenfalls linear angeordneten Iodatome der Polyiodidgruppe verzerrt oktaedrisch von Thallium koordiniert (vgl. Abb. 1).

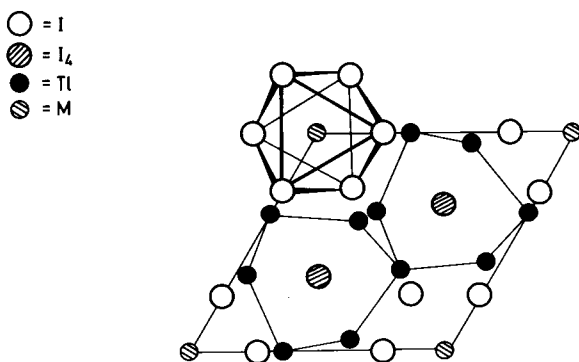


Abb. 1. Projektion entlang [001]. Neben der Begrenzung der Elementarzelle sind die Atome der Kanalwände durch Linien verbunden. Das I_6 -Oktaeder ist perspektivisch hervorgehoben.

Schon die Ähnlichkeit dieser Struktur mit der Überlagerungsstruktur von Ti_3I_4 ^[2], bei der Thallium Blei substituieren kann, ließ vermuten, daß die Besetzung in den Oktaedersäulen

[*] Prof. Dr. A. Rabenau, Dr. W. Stoeger^[*]
 Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
 Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[*] Neue Anschrift: Semikron GmbH, Sigmundstraße 200, D-8500 Nürnberg 15.

variabel sein könnte. Dies haben wir in der Tat an zahlreichen Beispielen bestätigt gefunden, wobei sich eine ungewöhnliche Toleranz gegenüber Größe, Ladung und Elektronenkonfiguration des Partners M abzeichnet. Nach den in einigen Fällen bereits vorliegenden Einkristallstrukturuntersuchungen erweisen sich die Kanäle als erstaunlich verschiedenartig besetzbar. Während Bismut die Oktaedermitten besetzt, treten im Falle des Bleis^[1b] und Silbers^[3a] die Atome etwas aus den Oktaedermitten heraus, was bei letzterem zur Paarbildung führt. Hingegen befinden sich im Falle des Golds^[3b] 5/6 der Atome in Dreierkoordination in den gemeinsamen Oktaederflächen.

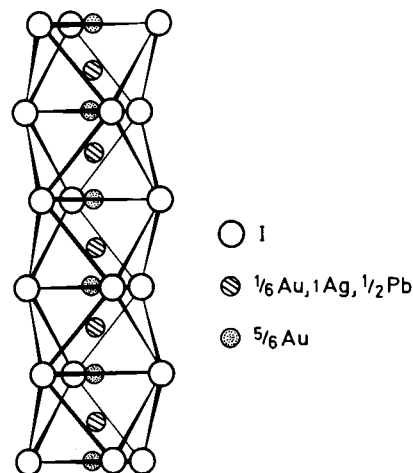


Abb. 2. Verteilung der Metalle M innerhalb der I_6 -Oktaedersäule mit Besetzungswahrscheinlichkeiten (idealisiert).

Der Art und Besetzung der Kationenplätze passen sich die Polyiodidatome an. Während in der Bleiverbindung äquidistante I_4^{2-} -Gruppen auftreten, sind die Bindungsabstände in der Silberverbindung deutlich verschieden und entsprechen der Situation bei $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{I}_4$ ^[2,4]. In der Goldverbindung tritt vorwiegend die Kombination I_3^- , I^- neben I_4^{2-} auf.

Interessant dürften die Ergebnisse weiterer Strukturuntersuchungen, besonders bei den Lanthanoid(Ln)-Verbindungen und im Falle von Zr^{4+} und Th^{4+} , werden. Die in Tabelle 1 zusammengestellten vorläufigen Befunde lassen bereits jetzt die außerordentlichen Möglichkeiten dieser „Modellstruktur“, bei der die eindimensionale Anordnung sehr unterschiedlicher Ionen verwirklicht ist, hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften erkennen. Die Variationsbreite kann durch Mischkristallbildung erweitert werden, wobei offenbar für $\text{M} \geq 3+$

Tabelle 1. Polyiodide vom Typ $\text{Ti}_6\text{I}_6\text{M}_{2/n}^+(\text{I}_4)^{2-}$.

1.1. Einkristalldaten

Kation M^{n+}	Radius [Å]	Gitterkonstanten [a] a [Å]	c [Å]	Fp (Zers.) [°C]
Ag^+	1.26	10.48	6.71	301
Au^+	1.37	10.57	6.72	275
Pb^{2+}	1.20	10.56	6.76	346
Bi^{3+}	0.96	10.37	6.84	323

1.2. Polykristalline Proben [7]

Kation M^{n+}	Radius [Å]	Fp (Zers.) [°C]	Kation M^{n+}	Radius [Å]	Fp (Zers.) [°C]
La^{3+}	1.15	282	Eu^{2+}	1.12	297
Pr^{3+}	1.00	297	Th^{4+}	0.95	263
Nd^{3+}	0.99	307	Hf^{4+}	0.81	270
Sm^{3+}	0.97	317	Zr^{4+}	0.80	269

[a] Überlagerungsstruktur [1 b].

Tl⁺ zur Stabilisierung der Struktur beiträgt. Auch die Zugehörigkeit zu einer Symmetrieklasse ohne Symmetriezentrum (62m) ist in diesem Zusammenhang von Interesse.

Arbeitsvorschrift

Zur Synthese röntgenographisch reiner Verbindungen werden die sorgfältig gereinigten Ausgangsmaterialien Thalliumiodid, ein Iodid des Elementes M und Iod gemäß der Stöchiometrie $\text{Ti}_6\text{I}_6\text{M}_{2,n}^+(\text{I}_4)^{2-}$ in eine Quarzglasampulle eingewogen, und die mit flüssigem Stickstoff gekühlte Ampulle wird unter Vakuum abgeschmolzen. Zur Kompensation des freien Volumens ist ein entsprechender Iodüberschuß notwendig. Das Reaktandengemisch wird bis zur Schmelze erhitzt, die Ampulle geschüttelt und in Wasser abgeschreckt. Anschließend wird zwei bis drei Wochen bei einer Temperatur dicht unterhalb der Schmelz- oder Zersetzungstemperatur angelassen.

Bisher wurden Einkristalle der Ag-, Au-, Pb- und Bi-Verbindung durch Hydrothermalsynthese in Iodwasserstoffsäure^[5] und nach dem Bridgman-Verfahren^[6] erhalten.

Eingegangen am 17. Mai 1978 [Z 4]

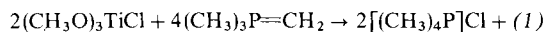
- [1] a) A. Rabenau, H. Schulz, W. Stoeger, *Naturwissenschaften* 63, 245 (1976); b) W. Stoeger, H. Schulz, A. Rabenau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 432, 5 (1977).
- [2] K. F. Tebbe, 24. IUPAC-Congress Hamburg 1973, Kurzreferate, S. 346; Habilitationsschrift, Universität Münster 1975.
- [3] a) W. Stoeger, A. Rabenau, *Z. Naturforsch. B*, im Druck; b) unveröffentlichte Befunde.
- [4] E. Dubler, L. Linowski, *Helv. Chim. Acta* 58, 2604 (1975).
- [5] A. Rabenau, H. Rau, *Inorg. Synth.* 14, 160 (1973).
- [6] J. Brice: *The Growth of Crystals from Liquids*. North-Holland, Amsterdam 1973, S. 4ff.; E. Schönherr in L. Genzel: *Die feste Materie*. Umschau-Verlag, Frankfurt a. M. 1973, S. 277 ff.
- [7] Das Auftreten dieses Strukturtyps wurde auch für Cer und die schweren Lanthanoide Gadolinium, Terbium, Dysprosium und Erbium sowie für Yttrium beobachtet: G. Trageser, unveröffentlicht.

Eine Organotitanverbindung mit Ylid-Klammern zwischen zwei oktaedrisch koordinierten Metallatomen^[**]

Von Wolfgang Scharf, Dietmar Neugebauer, Ulrich Schubert und Hubert Schmidbaur^[*]

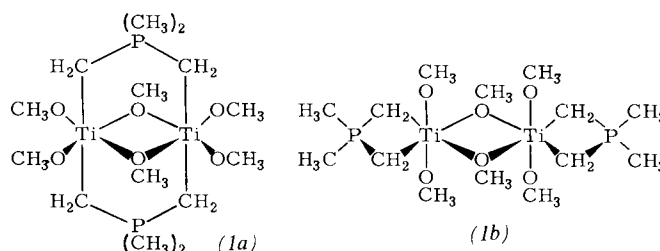
Die sich von Phosphor-Yliden ableitenden Organometallverbindungen sind wegen neuartiger Struktur- und Bindungsphänomene^[1] sowie ihrer potentiellen Verwendung zur Homogenkatalyse^[2] von aktuellem Interesse. Die Derivate des in diesem Zusammenhang besonders aussichtsreichen Zentralatoms Titan sind bisher auf wenige Beispiele beschränkt^[2a, 3]. Wir berichten hier über Synthese und strukturelle Charakterisierung einer zweikernigen Titanverbindung, für die es in der Koordinationschemie der Ylide noch keinen Präzedenzfall gibt.

Umsetzung von Methoxytitanhalogeniden mit (Trimethylphosphonio)methylid in Ether führt selbst bei nicht stöchiometrischen Molverhältnissen unter Umverteilung der Methoxygruppen zu einem gelben, kristallinen Produkt der Zusammensetzung $(\text{CH}_3\text{O})_6\text{Ti}_2[(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$ (1). Gleichzeitig entsteht als Nebenprodukt der Umylidierung nach der idealisierten Gleichung



Tetramethylphosphoniumhalogenid. $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{TiCl}$, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{TiCl}_2$ etc. reagieren sehr ähnlich, was auf eine ungewöhnlich hohe Bildungstendenz von (1), $\text{Fp} = 93\text{--}95^\circ\text{C}$ (Zers.), hinweist; die Formel des zweikernigen Komplexes wird durch Elementaranalyse und Massenspektrum ($M^+ - \text{OCH}_3$, $m/e = 430$) bestätigt.

Die spektroskopischen Daten lassen zwei hochsymmetrische Strukturalternativen (1a) und (1b) offen. Man findet je zwei Singulettsignale (Flächenverhältnis 2:1) für die Methoxygruppen im ¹H-NMR-Spektrum ($\delta\text{CH}_3\text{O} = 4.45$ und 4.28) und im ¹³C-NMR-Spektrum ($\delta\text{CH}_3\text{O} = 62.09$ und 59.18) sowie je zwei Dublettsignale für die phosphorständigen Alkylgruppen [$\delta\text{CH}_3\text{P} = 1.03$, d, 6H, ²J(PCH) = 12.0 Hz ; $\delta\text{CH}_2\text{P} = 0.45$, d, 4H, ²J(PCH) = 13.5 Hz bzw. $\delta\text{CH}_3\text{P} = 20.72$, d, 2C, ¹J(PC) = 32 Hz ; $\delta\text{CH}_2\text{P} = 18.73$, d, 2C, ¹J(PC) = 39 Hz]. Das ¹H{³¹P}-Experiment liefert s(6H), s(3H), s(6H), s(4H), und im ³¹P{¹H}-Spektrum erscheint ein scharfes Singulett ($\delta\text{P} = 26.56$).



Erst die Röntgen-Strukturanalyse^[4] zeigte eindeutig, daß nicht die Chelatstruktur (1b) vorliegt, für die es bei anderen Metallen zahlreiche Beispiele gibt^[1, 5], sondern die neuartige Ylid-Überbrückung der Koordinationsoktaeder in (1a).

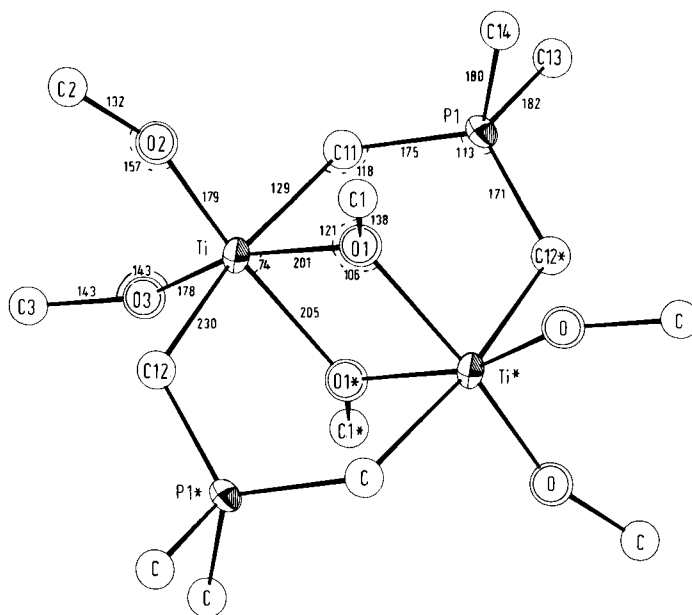


Abb. 1. Struktur des Komplexes (1) im Kristall mit Bindungslängen [pm] und -winkeln [°].

Hervorzuheben sind die langen Ti—C-σ-Bindungen (vgl. Abb. 1 und z. B.^[6]), während die zugehörigen P—CH₂-Abstände noch so kurz sind, daß der Brückenligand seine ylidische Natur offenbar wenigstens teilweise bewahrt hat.

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dr. W. Scharf, Dr. D. Neugebauer, Dr. U. Schubert Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Hoechst AG stellte Chemikalien zur Verfügung.