

$Ti[(\mu-H)_3BH_3]$ mit fünf unabhängigen geometrischen Parametern und fünf Schwingungsamplituden aus. Datenreduktion^[4b] und Kleinste-Quadrat-Verfeinerung^[5a] wurden konventionell durchgeführt ($R_G = 0.051$, $R_D = 0.037$).

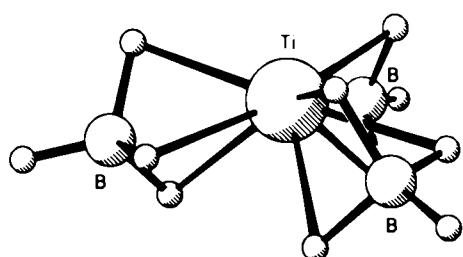


Fig. 1. Molekülstruktur von gasförmigem $Ti(BH_4)_3$. Die Abstände entsprechen r_a . Als sechster Parameter ist der halbvertikale Winkel zwischen den Ti—B-Bindungen und der C_3 -Achse angegeben.

Parameter	Bindungsänge [pm] Bindungswinkel [$^\circ$]	Amplitude [pm]
$r(Ti—B)$	221.8(1.5)	9.8(1.2)
$r(Ti—H_n)$	206.7(1.7)	8.5(2.0)
$r(B—H_b)$	123.0(0.8)	4.5(1.9)
$r(B—H_i)$	110.7(2.1)	4.5 gekoppelt mit $\omega(B—H_b)$
$r(B \cdots B)$	375.8(1.5)	9.1 (1.4)
Winkel	78.0(1.6)	

Die Struktur von gasförmigem $Ti(BH_4)_3$ (Fig. 1) zeichnet sich vor allen durch zweierlei aus: 1. die dreizähnigen BH_4 -Gruppen, die zu neunfach koordiniertem Titan führen, 2. die Nichtplanarität des TiB_3 -Skeletts. Die Ti—B-Einheiten weichen etwa 12° von der planaren Anordnung ab; die BTiB-Winkel betragen $115.8(0.7)^\circ$. Andere Struktureigenschaften ähneln denen von $Zr(BH_4)_4$ ^[1c]. 3. Obwohl die Nichtplanarität ein Artefakt sein könnte, haben wir Grund zur Annahme, daß es sich um eine authentische Eigenschaft der Gleichgewichtsgeometrie von $Ti(BH_4)_3$ handelt. Der Vergleich mit $Al(BH_4)_3$ liegt nahe. Diese Verbindung enthält nach dem Elektronenbeugungsdiagramm zweizähnige BH_4 -Gruppen und ein *planares* AlB_3 -Skelett^[5b]. Wenn nicht die Schwingungseigenschaften von $Al(BH_4)_3$ und $Ti(BH_4)_3$ sehr verschieden sein sollten, bieten die Elektronenbeugungsdiagramme kaum eine Alternative zur Folgerung, daß sich die Geometrien des AlB_3 - und TiB_3 -Skeletts unterscheiden. Zum gleichen Schluß führt eine Analyse des IR- und Raman-Spektrums von $Ti(BH_4)_3$ in einer Edelgasmatrix bei 15 K oder in Trichlorfluormethan-Lösung bei ca. 250 K^[2a]. Somit scheint das TiB_3 -Gerüst nicht D_{3h}^+ , sondern C_{3v} -Symmetrie zu haben. Ob die flache TiB_3 -Pyramide das einsame Elektron stabilisiert, indem es in einem MO untergebracht wird, das durch Mischen von $3d_{z^2}$ - und $4p_z$ -AOs entsteht, ist noch spekulativ; andererseits lassen EHMO-Rechnungen nichts anders als ein *planares* TiB_3 -Skelett erwarten^[2d].

Eingegangen am 3. Dezember 1980 [Z 154]

- [1] a) B. D. James, M. G. H. Wallbridge, *Prog. Inorg. Chem.* 11 (1970) 99; T. J. Marks, J. R. Kolb, *Chem. Rev.* 77 (1977) 263; b) C. Katal, P. Grutsch, J. L. Atwood, R. D. Rogers, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 3558; c) V. Plato, K. Hedberg, *ibid.* 10 (1971) 590.
- [2] a) C. J. Dain, A. J. Downs, unveröffentlicht; b) A. J. Downs, R. G. Egddell, A. F. Orchard, P. D. P. Thomas, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 1755; C. J. Dain, A. J. Downs, R. G. Egddell, P. D. P. Thomas, unveröffentlicht; c) T. J. Marks, W. J. Kennedy, J. R. Kolb, L. A. Shimp, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 2540; d) D. Cox, C. J. Dain, A. J. Downs, D. M. P. Mingos, unveröffentlicht.
- [3] H. R. Hockstra, J. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1949) 2488; B. D. James, M. G. H. Wallbridge, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 28 (1966) 2456; K. Franz, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 397 (1973) 247.

- [4] a) S. H. Bauer, K. Kimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* 17 (Supplement B-II) (1962) 300; b) C. M. Huntley, G. S. Laurenson, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 954.
- [5] a) D. M. Bridges, G. C. Holywell, D. W. H. Rankin, J. M. Freeman, *J. Organomet. Chem.* 32 (1971) 87; b) A. Almenningen, G. Gundersen, A. Haaland, *Acta Chem. Scand.* 22 (1968) 328.

ThI₃, ein Janus unter den Verbindungen mit Metall-Metall-Wechselwirkungen**

Von Horst P. Beck* und Cornelia Strobel

Im System Thorium-Iod sind die Verbindungen ThI₂^[1a] und ThI₄^[1b] eindeutig charakterisiert, ihre Strukturen sind bekannt. Für die Existenz von ThI₃ gab es bisher nur Hinweise aus thermoanalytischen Untersuchungen des Phasendiagramms^[2]. Röntgen-Pulverdiagramme von Proben dieser Zusammensetzung konnten nicht interpretiert werden^[2]. Wir berichten über die Herstellung und Einkristall-Strukturbestimmung von ThI₃.

Ausgehend von ThI₄, das direkt durch Vereinigung der Elemente in Duran-Ampullen bei 350 °C synthetisiert und mehrfach im Hochvakuum sublimiert wurde, konnten wir Proben von ThI₃ durch eine Symproportionierungsreaktion mit Th-Metall bei 680 °C in zugeschweißten Tantal-Ampullen erhalten. Bei dieser Umsetzung entstehen zwei verschiedene Formen des Produkts: Nach kürzeren Reaktionszeiten (2–3 Tage) wurden schwarzglänzende, dünne, zylindrische Stäbchen beobachtet [α -ThI₃], Raumgruppe B2/b oder Bb mit pseudorhomischer Metrik ($a = 787.0$, $b = 2699.1$, $c = 3149.2$ pm, $\gamma \approx 90^\circ$); bei niedrigen Beugungswinkeln ergab die Röntgenbeugung ein pseudohexagonales Reflexmuster]. Nach längerem Tempern (4–6 Wochen) bildeten sich kompakte, dunkle Kristalle mit schwach grünlichem bis messingfarbenem Glanz auf glatten Flächen [β -ThI₃], Kristalldaten^[3] siehe Tabelle 1]. Diese Modifikation von ThI₃ ist eine interessante Variante der „eindimensionalen Metalle“, die mit den vom TiI₃-Typ^[4] abgeleiteten Strukturen verglichen werden sollte^[5].

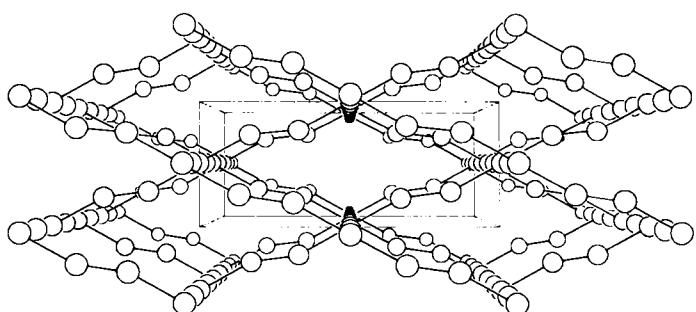


Fig. 1. Gerüst der Th-Atome in ThI₃ („ β -Modifikation“); Blick längs [001].

Tabelle 1. Kristalldaten von ThI₃ („ β -Modifikation“), Raumgruppe Cccm, $a = 873.5(2)$, $b = 2029.7(6)$, $c = 1466.1(3)$ pm, $Z = 16$, $\rho_{\text{ber}} = 6.26$ g/cm³.

Atom	Th(1)	Th(2)	Th(3)	I(1)	I(2)	I(3)	I(4)
Punktlage	4d	4b	8l	8k	16m	16m	8l
x	0	0	0.3270(3)	1/4	0.2894(4)	0.1133(4)	-0.0318(6)
y	1/2	1/2	0.1716(1)	1/4	0.4510(2)	0.3773(2)	0.1994(2)
z	0	1/4	0	0.1826(3)	0.1302(2)	0.3708(2)	0
$B(\text{\AA}^2)$	3.09	3.15	3.17	4.33	3.54	3.87	4.09

[*] Prof. Dr. H. P. Beck, C. Strobel

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

In β - ThI_3 ist Th(1) kubisch, Th(2) und Th(3) sind quadratisch-antiprismatisch von I-Atomen koordiniert. Die Th—I-Abstände betragen im Mittel 330, 322 bzw. 325 pm und sind denen in ThI_4 (313–329 pm) sowie in ThI_2 (320–322 pm) sehr ähnlich. Durch die Formelschreibweise $\text{Th}^{4+}(2\text{e}^-)\text{I}_2$ bzw. $\text{Th}^{4+}(2\text{e}^-)\text{I}_3$ kann ausgedrückt werden, daß Valenzelektronen in quasi-metallischer Bindung delokalisiert bzw. in Th—Th-Wechselwirkungen engagiert sind. Ersteres trifft für ThI_2 zu, die metallische Leitfähigkeit wurde nachgewiesen. In ThI_3 hingegen sind beide Prinzipien vereint. Fig. 1 zeigt nur das Gerüst der Metallatome. Parallel zu [001] finden wir eine streng äquidistante (366.5 pm) lineare Anordnung von Th-Atomen mit abwechselnd kubischer und quadratisch-antiprismatischer Koordination durch I-Atome. Jeweils auf der Höhe der kubisch koordinierten Metallatome sind die Stränge durch schwach gewellte Th-Ketten als „Querverbindung“ parallel zu [110] und [110] vernetzt. In diesen Ketten alternieren längere (380.0 pm) und äußerst kurze (346.0 pm) Th—Th-Abstände. Die Abstände sind in den Th₂-Hanteln um 4% kürzer als im Th-Metall (360 pm); zwischen den Hantelatomen und den Atomen in der linearen Kette ist die Distanz nur um 5.5% länger und immer noch kürzer als die Th—Th-Abstände im metallisch leitenden ThI_2 (397 pm).

Aus anderen Verbindungen mit Metall-Metall-Wechselwirkungen in Ketten sind die Alternativen äquidistanter oder hantelförmiger Atomanordnung bekannt. Oft findet bei einer kritischen Temperatur ein Übergang von der Delokalisierung zur Lokalisierung der Valenzelektronen statt. Die β -Modifikation von ThI_3 ist ein „Janus“ unter den Verbindungen dieser Art, da ein Teil des Metallgerüsts sich anscheinend in einem Zustand oberhalb, der andere Teil hingegen in einem Zustand unterhalb einer solchen kritischen Temperatur befindet.

Eingegangen am 31. März 1981,
in geänderter Form am 19. Mai 1982 [Z 146]

- [1] a) L. J. Guggenberger, R. A. Jacobson, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 2257; b) A. Zalkin, J. D. Forrester, D. H. Templeton, *ibid.* 3 (1964) 639.
- [2] D. E. Scaife, A. W. Wylie, *J. Chem. Soc.* 1964, 5450.
- [3] SYNTEX-R3-Diffraktometer des Kristallographischen Instituts der Universität Karlsruhe, Mo_{Kα}-Strahlung, ω -2 θ -Scan, 910 unabhängige Reflexe im Bereich $\theta \leq 50^\circ$ in den Oktanten hkl , $h\bar{k}\bar{l}$, $\bar{h}k\bar{l}$ und $\bar{h}\bar{k}l$, empirische Korrektur der Intensitäten nach der ψ -Scan-Methode, Ableitung eines Strukturmodells mit Patterson-Methoden und Verfeinerung der Parameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit dem Programmsystem SHEXLXTL, $R = 6.4\%$.
- [4] H. G. von Schnerring, *Naturwissenschaften* 53 (1966) 359.
- [5] Die Metrik der bisher nicht charakterisierten Modifikation legt eine Verwandtschaft zu den TlI_3 -Varianten nahe. Die Intensitätsverteilung der beobachteten Röntgenreflexe läßt sich allerdings nicht auf der Basis solcher Modelle interpretieren.

Phosphonio-vinamidiniumsalze**

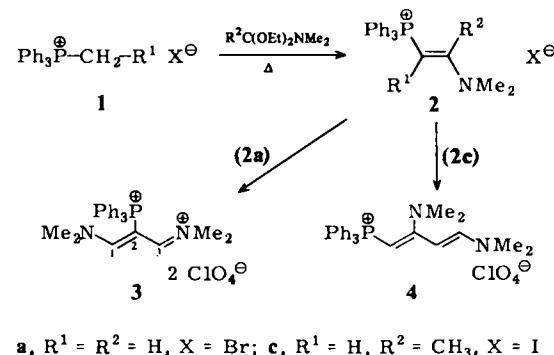
Von Rudolf Gompper*, Eckard Kujath und
Hans-Ulrich Wagner

Professor Hermann Stetter zum 65. Geburtstag gewidmet

Acceptorreste in 1-Stellung von Vinamidiniumsalzen erhöhen die positive Ladungsdichte an C-3 und steigern gemäß dem Allopolarisierungsprinzip die Reaktivität dieser Position gegenüber Nucleophilen^[1]. Als Acceptorien dienen Carbonylgruppen. Wir haben uns nun den kaum unter-

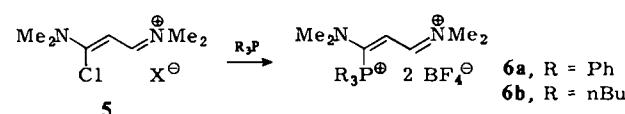
suchten Vinamidiniumsalzen mit kationischen Substituenten zugewandt; Phosphonio-vinamidiniumsalze waren bisher unbekannt.

Entsprechend der Herstellung von Vinamidiniumsalzen aus β -Aminovinylketonen sollten 2-Phosphonio-vinamidiniumsalze aus β -Dialkylaminovinylphosphoniumsalzen **2**^[2] zugänglich sein. Man erhält sie überraschend glatt aus den „nichtaktivierten“ Phosphoniumsalzen **1**^[3] durch Erhitzen ($\approx 130^\circ\text{C}$) mit Amidacetalen (**2a**, 92%, $\text{Fp} = 153$ – 156°C ; **2c**, 74%, $\text{Fp} = 268$ – 269°C). Einwirkung von Dimethylformamid-Phosphorylchlorid/ NaClO_4 auf **2a** bei 60–70°C ergibt das gesuchte 2-Phosphonio-vinamidiniumsalz **3** (82%, $\text{Fp} = 233$ – 234°C , UV/VIS (CHCl_3): $\lambda_{\max} = 327.5$ nm). **2c** reagiert nicht an C-1, sondern an der Methylgruppe zu einem 1-Phosphoniomethyl-vinamidiniumsalz, das sich mit Soda in das Phosphoniumsalz **4** umwandeln läßt.

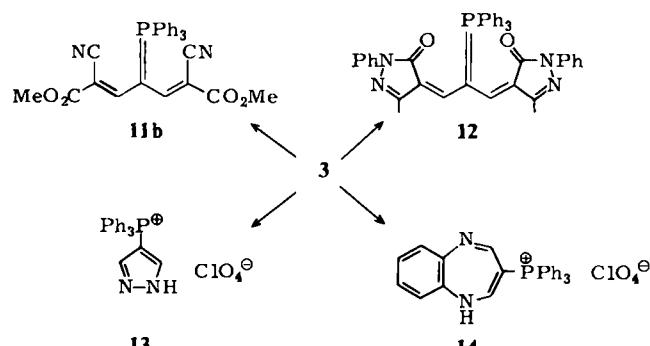


a, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{X} = \text{Br}$; c, $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{I}$

Die 1-Phosphonio-vinamidiniumsalze **6** (**6a**: 31%, $\text{Fp} = 230$ – 232°C , $\lambda_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 375$ nm; **6b**: 56%, $\text{Fp} = 130^\circ\text{C}$, $\lambda_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 375$ nm) erhält man aus dem Vinamidiniumsalz **5** durch Erhitzen mit Phosphanen in Ethanol in Gegenwart von NaBF_4 . 1-Pyridinio-vinamidiniumsalze sind analog erhältlich. – Es ist erwähnenswert, daß **6** im UV/VIS längerwellig absorbiert als **3** und beide längerwellig als die Stammverbindung ($\lambda_{\max} = 312.5$ nm). Andere Acceptorreste wie 1-Ethoxycarbonyl und 1-Pyridinio ($\lambda_{\max} = 327$ bzw. 320 nm) rufen keine derartig langwellige Absorption hervor.



Das 2-Phosphonio-vinamidiniumsalz **3** setzt sich mit zahlreichen Nucleophilen um. Schema 1 zeigt Beispiele.



Scheme 1 (Auszug). **3** + Methylcyanacetat (KOH, MeOH , Rückfluß) \rightarrow **11b** (90%, $\text{Fp} = 219$ – 223°C , $\lambda_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 438$ nm); **3** + Methylphenylpyrazolon ($\text{NaH}, \text{THF}, 20^\circ\text{C}$) \rightarrow **12** (32%, $\text{Fp} = 270$ – 272°C , $\lambda_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 510$ nm). Die Verbindungen **12** liegen als innere Salze vor. **3** + Hydrazin (Acetonitril) \rightarrow **13** (78%, $\text{Fp} = 240$ – 245°C); **3** + o-Phenyldiamin (Acetonitril, $\approx 80^\circ\text{C}$) \rightarrow **14** (71%, $\text{Fp} > 360^\circ\text{C}$).

[*] Prof. Dr. R. Gompper, E. Kujath, Dr. H.-U. Wagner

Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 23, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.