

der Isolobal-Analogie^[6] instruktiver, die hier vorgestellten neuen Verbindungen als Strukturanaloga des Sandwich-Komplexes 7 zu betrachten.

Vorläufige Untersuchungen zeigen, daß 4b nicht nur unter reversibler CO-Addition zu 3b reagiert, sondern auch den ionischen Komplex 5b bildet, wenn es mit Chelatphosphanen wie Methylenbis(diphenylphosphan) umgesetzt wird.

Eingegangen am 28. April,
veränderte Fassung am 10. Juni 1986 [Z 1750]

CAS-Registry-Nummern:

1: 86664-08-6 / 2b: 12107-36-7 / 3a: 103671-23-4 / 3b: 103693-13-6 / 4a: 103671-22-3 / 4b: 103671-19-8 / 5b: 103671-21-2 / Co: 7440-48-4 / Mo: 7439-98-7 / W: 7440-33-7.

- [1] M. Y. Darensbourg, *Prog. Inorg. Chem.* 33 (1985) 221.
- [2] C. P. Horwitz, D. F. Shriver, *Adv. Organomet. Chem.* 23 (1984) 219.
- [3] J. St. Denis, W. Butler, M. D. Glick, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5427.
- [4] $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3]^0$ als 4e-Donor: a) R. Bender, P. Baunstein, J. M. Jud, Y. Dusausoy, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 4489; b) H. Werner, H. J. Kraus, P. Thometzek, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2914; c) L. Carlton, W. E. Lindsell, K. J. McCullough, P. N. Preston, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 1693.
- [5] $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3]^0$ als 6e-Donor: P. Braunstein, J. Fischer, D. Matt, M. Pfeffer, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 410.
- [6] P. Hofmann, H. R. Schmidt, *Angew. Chem.* 98 (1986) 810; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) Nr. 9.
- [7] P. Härter, P. L. Pauson, S. S. Ullah, *J. Organomet. Chem.* 247 (1983) C27.
- [8] **Arbeitsvorschrift:** 1.2 g (3 mmol) 1 und 1.14 g 2b werden in 50 mL THF 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung werden 2 g Kieselgel zugegeben. Man dampft zur Trockne ein und chromatographiert das Gemisch mit Toluol/n-Hexan (1:3) an Kieselgel (Merck 7734, Akt. II-III, Säule 60 x 1.4 cm, -15 °C). Nach einer gelben Zone, die verworfen wird, eluiert 3b als leuchtend rote Zone. Als zweites Produkt wird 4b als braune Zone mit Toluol/n-Hexan (1:1) eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels werden die beiden Produkte durch Umkristallisieren gereinigt: 3b aus Toluol/n-Hexan (1:2) bei -35 °C; 860 mg (51%); 4b aus Toluol/n-Hexan (1:1) bei -35 °C, 150 mg (10%). 3b geht in siedendem Toluol unter CO-Eliminierung innerhalb von 3 h in 4b über; Ausbeute 80%.
- [9] W. A. Herrmann, C. E. Barnes, R. Serrano, B. Koumbouris, *J. Organomet. Chem.* 256 (1983) C30.
- [10] A. Efraty, *Chem. Rev.* 77 (1977) 691.
- [11] R. Bruce, P. M. Maitlis, *Can. J. Chem.* 45 (1967) 2017.
- [12] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52060, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] H. Werner, B. Klingert, R. Zolk, P. Thometzek, *J. Organomet. Chem.* 266 (1984) 97, zit. Lit.

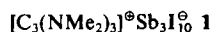
$[\text{Sb}_3\text{I}_{10}]^\infty$ – ein polymeres Anion mit Übergängen von trigonal-pyramidalen zu oktaedrischer Koordination von Antimon(III)**

Von Siegfried Pohl*, Wolfgang Saak, Peter Mayer und Alfred Schmidpeter*

Unter den neutralen und anionischen Halogenverbindungen von dreiwertigem P, As und Sb findet man Beispiele für drei-, vier-, fünf- und sechsfache Koordination

des Zentralatoms, wobei der Einfluß des freien Elektronenpaares auf die Stereochemie mit zunehmender Koordinationszahl abnimmt. Die Übergänge zwischen diesen Koordinationsgeometrien sind dadurch gekennzeichnet, daß jeweils eine kurze und eine lange Bindung *trans* zueinander stehen^[1]. Im Anion $\text{Sb}_3\text{I}_{10}^\infty$ lassen sich diese Übergänge innerhalb einer Struktur beobachten, da drei Koordinationsformen von Sb^{III} nebeneinander vorliegen.

Aus einer Lösung von Tris(dimethylamino)cyclopropenylumiodid^[2] und Antimontriiodid (Molverhältnis 1:3) in Acetonitril kristallisiert beim langsamen Einengen



(rote, prismenförmige Kristalle)^[3], das durch eine Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert wurde^[4]. Es enthält ein stöchiometrisch und strukturell neuartiges Anion.

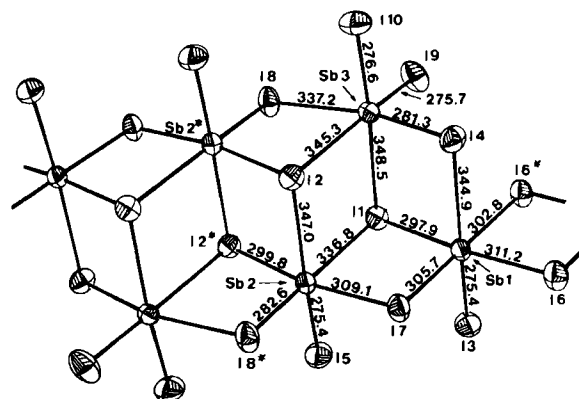


Abb. 1. Ausschnitt aus der Struktur des polymeren Anions $[\text{Sb}_3\text{I}_{10}]^\infty$ in Kristallen von 1 (Abstände in pm, die Schwingungsellipsoide entsprechen einer 50proz. Wahrscheinlichkeit).

Die 18 unabhängigen Sb-I-Abstände (Abb. 1) verteilen sich auf drei klar abzugrenzende Bereiche: 275–282 (I), 298–311 (II) und 337–349 pm (III). Ordnet man sie alle Bindungen zu, so sind sämtliche Sb-Atome verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die Oktaeder sind über Kanten zu einem Polyanion verknüpft, dessen Struktur als bandförmiger Ausschnitt aus der CdI_2 -Struktur betrachtet werden kann. Allerdings sind nebeneinander liegende Bänder nicht zu CdI_2 -analogen Schichten verbunden. Die anionischen Bänder und die planaren Kationen sind in Richtung der *b*-Achse alternierend gestapelt.

Die Struktur des polymeren Anions läßt sich plausibel ableiten, wenn man 16 (Abb. 1, unten rechts) als das aus dem Cyclopropenylum-Salz stammende Iodid betrachtet, das nun zwei SbI_3 -Moleküle verbindet, die ihrerseits mit abnehmender Stärke weitere SbI_3 -Moleküle an sich binden (Abb. 2). Beschränkt man die bindenden Wechselwirkungen auf Sb-I-Abstände aus den Bereichen I und II, so wird die Wirksamkeit des freien Elektronenpaares erkennbar: Sb1 ist ψ -oktaedrisch, Sb2 annähernd ψ -trigonal-bipyramidal und Sb3 ψ -tetraedrisch koordiniert.

Von zwei zueinander *trans*-ständigen Abständen ist stets einer um so größer, je kleiner der andere ist (Abb. 1). Dies wurde zwar bereits bei SbI_3 ^[5] und den tetrameren Tellur(IV)halogeniden^[6] beobachtet (weitere Beispiele sind bekannt^[1,7]), doch sind in 1 die Unterschiede in den Differenzen dieser Abstände bemerkenswert, deren Folge (oder Ursache) ein verschieden starker stereochemischer Einfluß

[*] Prof. Dr. S. Pohl [*], W. Saak
Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld 1

Prof. Dr. A. Schmidpeter, P. Mayer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[*] Neue Adresse: Fachbereich Chemie der Universität
Carl-von-Ossietzky-Straße, D-2900 Oldenburg

[**] Den Anstoß zu dieser Arbeit gab Prof. Robert Weiß, Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, mit seinen Untersuchungen über Triaminocyclopropenylum-Salze [2]. Wir danken ihm für das zur Verfügung gestellte $[\text{C}_3(\text{NMe}_2)_3]^+$.

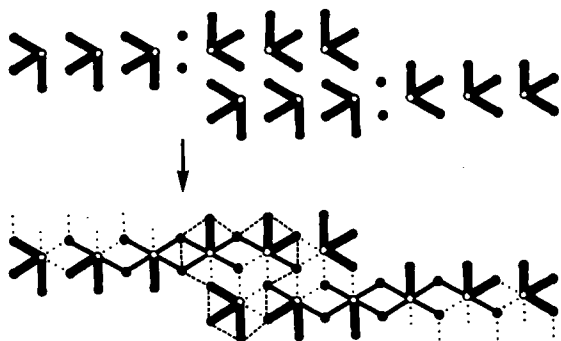


Abb. 2. Bildung von vier Formeleinheiten Sb_3I_9 aus I_9^- und SbI_3 ; die Abstände der Bereiche I, II und III sind dick, dünn bzw. punktiert eingezeichnet (siehe Text); der den 18 Abständen in Abbildung 1 entsprechende Ausschnitt ist gekennzeichnet.

des nichtbindenden Elektronenpaares bei den drei unabhängigen Sb-Atomen ist.

Eingegangen am 27. Januar,
veränderte Fassung am 1. Juli 1986 [Z 1642]

- [1] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon Press, Oxford 1984; K. B. Dillon, A. W. G. Platt, A. Schmidpeter, F. Zwaschka, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 488 (1982) 7; J. Kaup, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 1252, 1257; A. Lipka, *Z. Kristallogr.* 158 (1983) 88.
- [2] R. Weiß, V. Jesch, unveröffentlicht; V. Jesch, *Diplomarbeit*, Erlangen 1981.
- [3] $\text{Fp} = 185^\circ\text{C}$ (unter Schwarzfärbung); befriedigende C,H,N-Analyse.
- [4] **1** kristallisiert triklin, $P\bar{1}$, $a = 1084.4$, $b = 1102.1$, $c = 1575.3$ pm, $\alpha = 92.68$, $\beta = 104.65$, $\gamma = 108.0^\circ$; 4180 beobachtete Reflexe mit $I > 1.96\sigma(I)$; 226 Parameter, $R = 0.06$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52044, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] H. Bräkken, *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* 74 (1930) 67; J. Trotter, T. Zobel, *ibid.* 123 (1966) 67; S. Pohl, W. Saak, *Z. Kristallogr.* 169 (1984) 177.
- [6] B. Buss, B. Krebs, *Angew. Chem.* 82 (1970) 446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 463; *Inorg. Chem.* 10 (1971) 2795; B. Krebs, V. Paulat, *Acta Crystallogr. Sect. B* 32 (1976) 1470.
- [7] H. Bürgi, *Angew. Chem.* 87 (1975) 461; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 460.

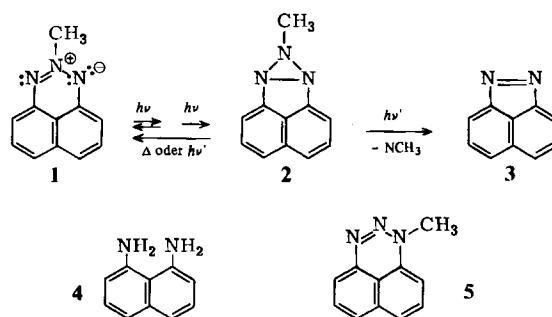
Eine Azimin-Triaziridin-Umwandlung durch Laserphotolyse**

Von Gerd Kaupp* und Jens A. Döhle

Bisher ließen sich nur solche Triaziridine herstellen, die durch Carbonyl-^[1] oder Trifluormethylgruppen^[2,3] stabilisiert sind. Wir berichten nun über Erzeugung und Charakterisierung des ersten nicht durch Elektronenabzug oder durch Einbettung *aller* drei Stickstoffatome in ein polycyclisches Gerüst^[4] modifizierten Triaziridins **2**. Als Edukt dient das als Inhibitor der Photooxidation von Polymeren und als Nachweisreagens für freie Radikale^[5] interessierende blaue Azimin **1**^[6], dessen Absorptionsspektrum den gesamten UV/VIS-Bereich überdeckt^[7] und das nach Kristallstrukturuntersuchungen planar ist^[8].

Das durch mehrere Grenzformeln zu beschreibende Azimin **1** erweist sich bei Ausschluß von Sauerstoff bei lang-

(Hg-Hochdruckbrenner TQ700/Pyrex)^[9] oder kurzwelliger (Hg-Niederdruckbrenner TNN15/Quarz)^[9] Belichtung in Ether (298 K) oder im Kristall (303 K, 213 K) als photostabil. Auch in starker Verdünnung ($< 10^{-2}$ und $< 2 \cdot 10^{-3}$ mol/L) bei 77 K oder 10 K in 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF)-Glas übersteht **1** lange und intensive Belichtung (volles Licht eines Philips-HPK-125-W-Brenners durch Pyrex (30 min) oder eines Hg-Niederdruckbrenners Hanau TNN15 (90 min) in 5 cm Abstand)^[9] ohne Veränderung (UV-Analyse). Offenbar fehlt bei **1** die elektrostatische Begünstigung des Ringschlusses, die bei unsymmetrischen, polaren Azimin^[11,2] durch Substitution erzwungen ist. Erst die Anregung von **1** mit den Spitzenleistungen von Excimerlaserpulsen ($\lambda = 351$ nm)^[9] bei 10 K oder 85 K



führt zum Erfolg. Die blaue Farbe und die UV-Absorptionen von **1** verschwinden fast vollständig, und man erhält das strukturierte UV-Spektrum von **2**, dessen erste Teilbande ($\lambda = 328.5$ nm) die gleiche Intensität hat wie die von **1** (383 nm). Bei geringen Extinktionen (MTHF-Glas: $E = 0.3$; erweichtes MTHF: $E = 0.15$) kommt die Reaktion zum Stillstand. Da durch die Dreiringbildung laut Molekülmodell die Konjugation zwischen den α -n-Elektronenpaaren und dem π -Elektronensystem verringert wird, sind die UV-Absorptionen von **2** erwartungsgemäß kürzerwellig ($\Delta\lambda = 27$ nm) als die der Vergleichssubstanz 1,8-Diaminonaphthalin **4**^[7]. Für die Bildung von **2** spricht ferner die quantitative Rückreaktion zu **1** beim Erwärmen auf 150 K innerhalb 10–15 min und die völlige Stabilität von **2** in nicht entgastem (flüssigem) MTHF bei 110 K (unverändertes Absorptionsspektrum nach 2 d). Alle Versuche sind auch nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur wiederholbar.

Im Gegensatz zu **4** zeigt das Triaziridin **2** weder Fluoreszenz noch Phosphoreszenz. Ebenso wenig lassen sich fluoreszierende oder phosphoreszierende Nebenprodukte nachweisen. Da Fluoreszenz- und Phosphoreszenzmessungen bei tiefen Temperaturen sehr empfindlich sind, muß **2** trotz (selektiver) Mehrphotonen-Anregung ohne Nebenprodukte gebildet werden. Daß **2**, das den intakten und üblicherweise als Fluorophor sehr wirksamen Naphthalinring enthält, nicht fluoresziert, spricht dafür, daß bei der Einquanten-Anregung von **2** die N–N-Bindungen mit sehr hoher Quantenausbeute gespalten werden. Tatsächlich entstehen bei kurzer Belichtung von **2** mit dem Niederdruckbrenner bei 10 K 65% **1** und mindestens sechs farblose, fluoreszierende Nebenprodukte. Unter diesen überwiegt nach der HPLC-Analyse ein empfindliches Produkt, bei dem es sich nach „stopped flow“-UV-spektroskopischen Messungen^[7] um **3**^[10] handelt. Das Isomer **5**^[6] wird nicht gebildet.

[*] Prof. Dr. G. Kaupp, J. A. Döhle
Fachbereich Chemie – Organische Chemie I – der Universität
Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.