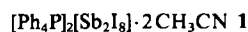


# [Ph<sub>4</sub>P]<sub>2</sub>[Sb<sub>2</sub>I<sub>8</sub>]: Schwache Wechselwirkungen zwischen Phenylgruppen des Kations und Antimonatomen des Anions\*\*

Von Siegfried Pohl\*, Wolfgang Saak und Detlev Haase

Aren-SbCl<sub>3</sub>-Addukte sind schon sehr lange bekannt<sup>[1,2]</sup>. In den letzten Jahren wurde auch eine größere Zahl vergleichbarer Komplexe von Gallium(III)<sup>[3]</sup>, Zinn(II) und Blei(II)<sup>[4]</sup> sowie von Halogeniden dreiwertiger Elemente der fünften Hauptgruppe<sup>[5-7]</sup> mit neutralen Arenen synthetisiert oder erstmals charakterisiert. Wir berichten hier über den Komplex



in dem wir ähnliche Wechselwirkungen fanden, deren Besonderheit darin besteht, daß Phenylgruppen des Kations als Donor gegenüber dem Metallatom im Anion fungieren. 1 wird durch Umsetzung äquimolarer Mengen Tetraphenylphosphoniumiodid mit Antimontriiodid in Acetonitril bei 81 °C in quantitativer Ausbeute erhalten; bei Einengen der Lösung bilden sich orangerote, prismenförmige Kristalle.

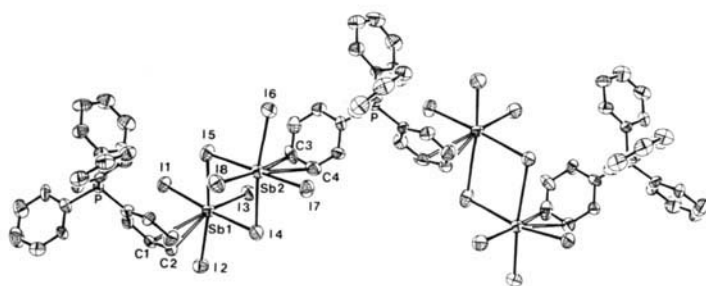


Abb. 1. Ausschnitt aus der Struktur von 1 [8]. Die gezeigte Einheit hat kristallographische C<sub>2</sub>-Symmetrie. Das vierte Kation ist nicht abgebildet (siehe Text). Ausgewählte Abstände [pm]: Sb1-I1 286,4, Sb1-I2 288,3, Sb1-I3 277,3, Sb1-I4 324,7, Sb1-I5 328,8, Sb2-I4 335,3, Sb2-I5 318,7, Sb2-I6 287,3, Sb2-I7 287,2, Sb2-I8 276,7 (Standardfehler jeweils 0,2 pm); Sb1-C1 350, Sb1-C2 358, Sb2-C3 345, Sb2-C4 343 (Standardfehler jeweils 2 pm); Winkel zwischen den Normalen auf den Ebenen durch Sb1, C1, C2 und den Phenylring: 114,7°; Sb2, C3, C4 – Phenylring: 115,3°.

Abbildung 1 zeigt einen Ausschnitt aus der Struktur von 1, die durch eine Röntgen-Strukturanalyse bestimmt wurde<sup>[8]</sup>. Die abgebildete Gruppierung ist einfach negativ geladen. Das vierte, nicht gezeigte Tetraphenylphosphonium-Ion weist keine Wechselwirkungen mit den Anionen auf. Die Acetonitril-Moleküle sind stark fehlgeordnet. Die Antimonatome in den [Sb<sub>2</sub>I<sub>8</sub>]<sup>2-</sup>-Ionen sind quadratisch-pyramidal von Iod koordiniert; vergleichbare Struktur haben die Ionen [As<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sup>2-</sup>, [As<sub>2</sub>Br<sub>8</sub>]<sup>2-</sup> und [Sb<sub>2</sub>Br<sub>8</sub>]<sup>2-</sup><sup>[9]</sup>. Während dort jedoch die nichtbindenden Elektronenpaare jeweils die sechste Koordinationsstelle besetzen, ergänzen in 1 η<sup>2</sup>-gebundene Phenylringe der Kationen die Koordinationspolyeder um Antimon(III). Damit sollte das nichtbindende Elektronenpaar hier stereochemisch weitgehend inaktiv sein.

Obwohl ein weicher Ligand wie Iod einerseits die Lewis-Acidität von Antimon verringert, begünstigt er

wahrscheinlich andererseits den Inertpaar-Effekt und damit die Bildung der Phenyl-Antimon-Wechselwirkung. Infolge der geringen Acidität sind die Acceptor-eigenschaften von Sb in [Sb<sub>2</sub>I<sub>8</sub>]<sup>2-</sup> nicht sehr ausgeprägt. Die Sb-C-Abstände sind mit Werten zwischen 343 und 358 pm etwas größer als in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> · 2SbCl<sub>3</sub>, wo Abstände von 336 bis 343 pm registriert wurden<sup>[6]</sup>. Die Bindungsverhältnisse im [Sb<sub>2</sub>I<sub>8</sub>]<sup>2-</sup>-Ion entsprechen denen in anderen Iodoantimonaten<sup>[10,11]</sup>. Daß die Abstände zwischen Antimon und den Iodatomen in *trans*-Stellung zu den Phenyl-Antimon-Kontakten am kürzesten sind, weist darauf hin, daß das π-System der Phenylgruppe hier ein schwächerer Donor als Iod ist. Die C-C-Abstände sind im Rahmen der Fehlergrenzen gleich lang.

Eingegangen am 10. Dezember 1986,  
veränderte Fassung am 23. Februar 1987 [Z 2004]

- [1] W. Smith, G. W. Davies, *J. Chem. Soc.* 41 (1882) 411; B. N. Menshutkin, *Zh. Russ. Fiz. Khim.* 43 (1911) 1298, 1786.
- [2] H. H. Perkampus: *Wechselwirkungen von π-Elektronensystemen mit Metallhalogeniden*, Springer, Berlin 1973, zit. Lit.
- [3] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 97 (1985) 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 893.
- [4] P. F. Rodesiler, T. Auel, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 7405; P. F. Rodesiler, E. L. Amma, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 751; A. G. Gash, P. F. Rodesiler, E. L. Amma, *ibid.* 13 (1974) 2429.
- [5] A. Schier, J. M. Wallis, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 98 (1986) 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 757.
- [6] D. Mootz, V. Händler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 533 (1986) 23, zit. Lit.
- [7] R. Hulme, J. T. Szymanski, *Acta Crystallogr. B* 25 (1969) 753.
- [8] Monoklin, C<sub>2</sub>/c, *a* = 4562,9(5), *b* = 1408,6(2), *c* = 1987,3(3) pm, β = 105,97(1)°, *V* = 12290,4 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, *Z* = 8; 8337 unabhängige Reflexe wurden vermessen, davon 5146 mit *I* > 2σ(*I*). Diffraktometer: Siemens AED2; Lösung über Patterson-Methoden, *R* = 0,053, *R*<sub>w</sub> = 0,052 (SHELX-76). – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52390, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] J. Kaub, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 1252, 1257; A. T. Mohammed, U. Müller, *ibid.* 40 (1985) 562; *Acta Crystallogr. C* 41 (1985) 329.
- [10] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon Press, Oxford 1984.
- [11] S. Pohl, W. Saak, P. Mayer, A. Schmidpeter, *Angew. Chem.* 98 (1986) 813; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 825.

## Glykolat- und Thioglykolat-Komplexe des Rheniums und ihre oxidative Ethylen- sowie Glykol-Eliminierung\*\*

Von Wolfgang A. Herrmann\*, Dieter Marz, Eberhardt Herdtweck, Adolf Schäfer, Werner Wagner und Heinz-Josef Kneuper

Professor Gerhard Quinkert zum 60. Geburtstag gewidmet

Selendioxid und Osmiumtetraoxid sind wirksame Reagentien und Katalysatoren für die Olefin-Oxidation, wenn gleich ihre Toxizität als Anwendungsvorbehalt bestehen

[\*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, D. Marz, Dr. E. Herdtweck, Dr. A. Schäfer, W. Wagner, Dr. H.-J. Kneuper  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, 40. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Hoechst AG, der Degussa AG, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie dem Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert. – 39. Mitteilung: W. A. Herrmann, B. Koumbouris, E. Herdtweck, M. L. Ziegler, T. Zahn, *Chem. Ber.*, im Druck.

[\*] Prof. Dr. S. Pohl, W. Saak, D. Haase  
Fachbereich Chemie der Universität  
Carl-von-Ossietzky-Straße, D-2900 Oldenburg

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