

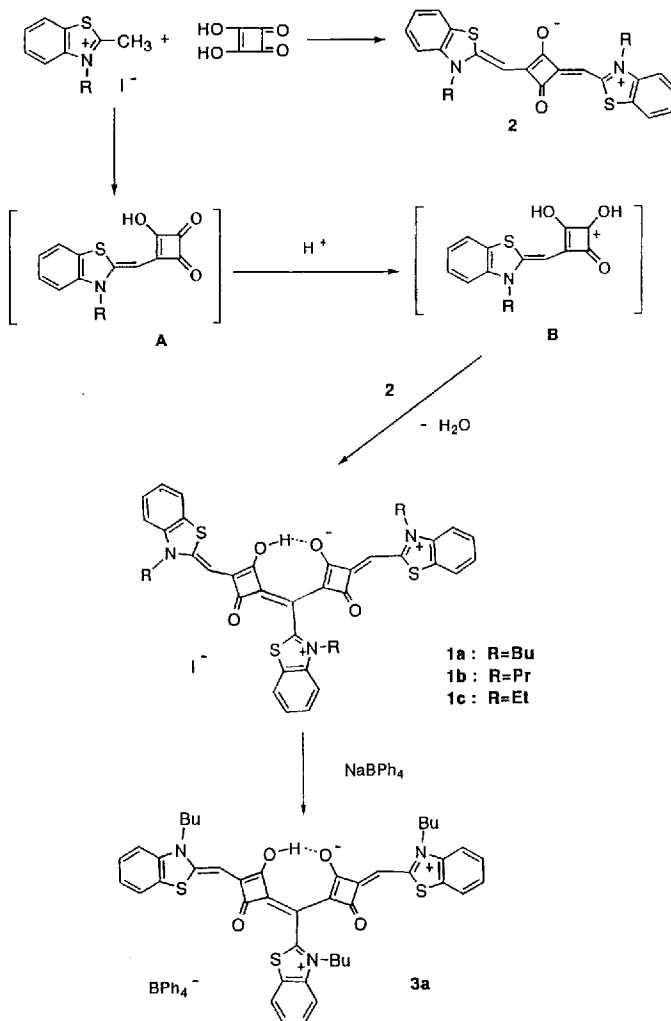
- [14] Strukturanalyse:  $a = 6.3506(7)$ ,  $b = 20.7898(14)$ ,  $c = 7.6333(5)$  Å,  $\beta = 113.477(6)^\circ$ ,  $V = 924.37(14)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.85$  g cm<sup>-3</sup>,  $P_{21}/c$  (Nr. 14); Kristallabmessungen  $0.30 \times 0.15 \times 0.13$  mm<sup>3</sup>;  $T = 298$  K; Meßbereich  $4 < 2\theta < 54^\circ$ ; 1998 unabhängige Reflexe, 1581 beobachtet mit  $F > 6.0\sigma(F)$ , 124 verfeinerte Parameter,  $R = 0.025$ ,  $R_w = 0.052$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [15] **6b**: <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 4.6\text{--}5.0$  (br m, 3H; Cp),  $4.3\text{--}4.5$  (br m, 3H; Cp),  $2.3\text{--}2.8$  (s, 4H; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>),  $1.8\text{--}2.2$  (s, 6H; Me); <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 89.5\text{--}95.3$  (ipso-C, Cp),  $71.0\text{--}76.7$  ( $\alpha$ -,  $\beta$ -C, Cp),  $32.2\text{--}35.3$  (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>),  $14.0\text{--}16.1$  (Me). Wegen der verschiedenen Isomere von **6b** erschienen in den angegebenen Bereichen mehrere Signale. MS (EI; 70 eV):  $m/z$  (%): 286 (100) [ $M^+$ ], in guter Übereinstimmung mit der berechneten Isotopenverteilung.
- [16] **7b**: <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 4.3\text{--}4.6$  (br, 6H; Cp),  $2.4\text{--}2.6$  (br, 4H; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>),  $1.8\text{--}2.0$  (br, 6H; Me); <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 85.5\text{--}92.2$  (ipso-C, Cp),  $74.2\text{--}78.8$  ( $\alpha$ -,  $\beta$ -C, Cp),  $30.4\text{--}32.1$  (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>),  $12.7\text{--}14.9$  (Me). Wegen der verschiedenen Isomere von **7b** erschienen in den angegebenen Bereichen zahlreiche Signale. GPC-Daten (siehe Text) wurden in THF gemessen und sind Näherungswerte, da relativ zu Polystyrol geeicht wurde. Die bimodale Molekulargewichtsverteilung legt nahe, daß der Polymerisationsreaktion zwei verschiedene Mechanismen zugrunde liegen könnten. Dies wird zur Zeit weiter untersucht.
- [17] Die Konzentration der Polymere in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> betrug  $1 \times 10^{-3}$  M mit 0.1 M [Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>] als Leitelektrolyt. Gemessen wurde gegen Ferrocen/Ferrocenium ( $E = 0$  V). Weitere Einzelheiten siehe Lit. [5].
- [18] H. L. Lentzner, W. E. Watts, *Tetrahedron* **1971**, *27*, 4343; S. Collins, Y. Hong, N. J. Taylor, *Organometallics* **1990**, *9*, 2695.
- [19] A. Mercer, J. Trotter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 2480.

## Synthese und Struktur neuer kationischer Squarylium-Farbstoffe

Hiroyuki Nakazumi\*, Kazuki Natsukawa, Kazuhisa Nakai und Kakuzo Isagawa

Squarylium-Farbstoffe sind für potentielle Anwendungen in xerographischen Photorezeptoren<sup>[1]</sup>, optischen Aufzeichnungsmedien<sup>[2]</sup> und organischen Solarzellen<sup>[3]</sup> interessant, weil sie photoleitfähig sind sowie scharf und intensiv im sichtbaren (VIS) und im nahen IR-Bereich (NIR) absorbieren<sup>[4]</sup>. Im allgemeinen handelt es sich bei Squarylium-Farbstoffen um 1,3- oder 1,2-disubstituierte Quadratsäurederivate<sup>[5]</sup>. Wir haben nun neuartige kationische Squarylium-Farbstoffe **1** hergestellt, deren ausge dehntes  $\pi$ -Elektronensystem durch eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen den beiden Quadratsäureeinheiten stabilisiert wird.

Das *n*-Butylderivat **1a**<sup>[6]</sup> wurde in 43% Ausbeute durch Kondensation von *N*-Butyl-2-methylbenzothiazoliumiodid und Quadratsäure ohne Zusatz eines Basenkatalysators wie Chinolin in siedendem Butanol/Benzol erhalten. Weitere Alkylderivate, **1b** und **1c**, wurden analog aus den entsprechenden Benzothiazoliumiodiden synthetisiert. In dieser Reaktion wurde der übliche Squarylium-Farbstoff **2** als Nebenprodukt erhalten (<10% Ausbeute). In ähnlichen Reaktionen gab das 2-Methylchinolinium-Salz mit Quadratsäure einen kationischen Squarylium-Farbstoff ( $\lambda_{\text{max}}$  856 nm), das 2-Methylindolinium-Salz den üblichen Squarylium-Farbstoff. **1a** wurde mit einem Äquivalent Natriumtetraphenylborat in Methanol (60 °C, 1 h) zum Tetra-



Schema 1. Synthese der kationischen Squarylium-Farbstoffe **1a**–**1c** sowie des BPh<sub>4</sub>-Salzes **3a**.

phenylborat-Salz **3a** umgesetzt. Die Reaktion von *N*-Ethyl-2-methylbenzothiazoliumiodid mit Quadratsäure in Gegenwart von Chinolin wurde nochmals untersucht, wobei als tieferer Squarylium-Farbstoff mit einem Absorptionsmaximum im NIR-Spektrum ( $\lambda_{\text{max}}$  796 nm) **1c** und nicht die vorgeschlagene Verbindung **4**<sup>[7]</sup> erhalten wurde.

Bei der Synthese von Squarylium-Farbstoffen wird üblicherweise mit einem Überschuß Chinolin in situ das Enamin 2-Methylenbenzothiazol gebildet. Unter diesen Bedingungen wird hauptsächlich der übliche Squarylium-Farbstoff **2** und eine kleine Menge (<10% Ausbeute) des kationischen Farbstoffs **1** erst nach einer Reaktionszeit von 20 h erhalten. Ohne Chinolin wird **1** bereits in den ersten Minuten der Reaktion als Hauptprodukt gebildet (Abb. 1, VIS/NIR). Im ersten Schritt liefert die Reaktion von Benzothiazoliumiodid mit Quadratsäure ein Gemisch aus Zwischenstufe **A** und dem Farbstoff **2**. Ohne den Zusatz einer Base greift das durch Protonierung von **A** gebildete Carbenium-Ion **B** elektrophil an und gibt nach Dehydratisierung **1** (Schema 1).

Die Röntgenstrukturanalyse von **3a** (Abb. 2)<sup>[8]</sup> zeigt eine nahezu planare Polymethinstruktur, die dem Chromophor in **1**

[\*] Prof. Dr. H. Nakazumi, K. Nakai, K. Isagawa  
Department of Applied Material Science, College of Engineering  
University of Osaka Prefecture  
1-1 Gakuen-cho, Sakai, Osaka 593 (Japan)  
Telefax: Int. +722/59-3340  
K. Natsukawa  
Osaka Prefectural Industrial Technology Research Institute

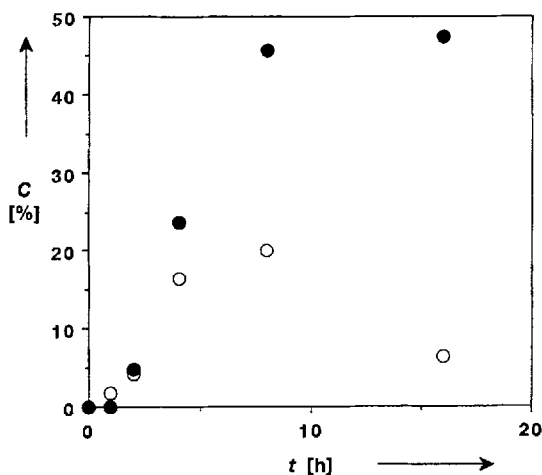


Abb. 1. Bildung des im nahen IR absorbierenden Squarylium-Farbstoffs **1a** (●) und des blauen Squarylium-Farbstoffs **2a** (○) bei der Reaktion von Quadratsäure (0.5 mmol) mit *N*-Butyl-2-methylbenzothiazoliumiodid (1.0 mmol) ohne Zusatz von Chinolin in Abhängigkeit von der Zeit (C: Umsatz an Quadratsäure [%], gemessen über die Absorption bei 798 bzw. 668 nm).

entspricht; die größte Abweichung tritt beim O2-Atom der Carbonylgruppe auf (0.31 Å). Die positive Ladung ist also über die beiden Quadratsäureeinheiten und zwei der drei Benzothiazolringe delokalisiert. Im Polymethingerüst von **3a** sind zwei kürzere C-C-Bindungen im Cyclobuten (1.43–1.46 Å) und die anderen C-C- sowie die C-N1- und C-N2-Bindungen (1.35–1.43 Å) konjugiert. Die C-O-Bindung (ca. 1.26 Å) ist bei den inneren Carbonylgruppen länger als bei den anderen (ca. 0.06 Å). Eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung (1.50 Å) zwischen den Sauerstoffatomen der Carbonylgruppe und der Hydroxygruppe (O1-O3 2.37 Å) führt zu einer wirksamen Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen über die Polymethineinheit.

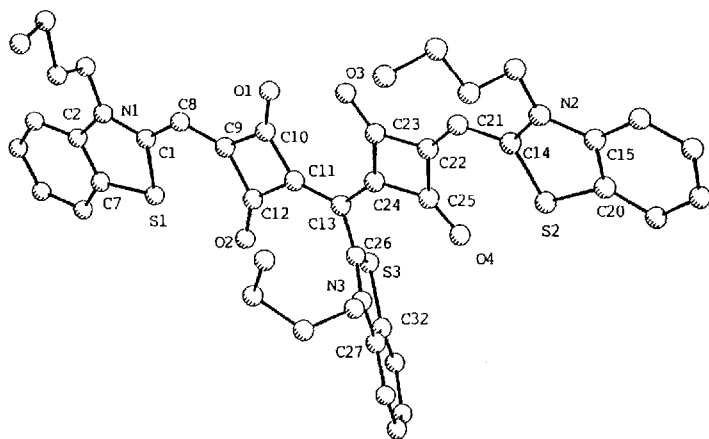


Abb. 2. Struktur von **3a** im Kristall (PLUTO-Darstellung). Die Wasserstoffatome und die  $\text{BPh}_4^-$ -Anionen sind übersichtlichshalber nicht wiedergegeben. Ausgewählte Abstände [Å]: N1-C1 1.36(1), N1-C2 1.40(1), C1-C8 1.38(1), S1-C1 1.72(1), S1-C7 1.75(1), C8-C9 1.39(1), C9-C10 1.43(1), C10-O1 1.27(1), C10-C11 1.43(1), C11-C12 1.49(1), C9-C12 1.50(1), C12-O2 1.20(1), C11-C13 1.41(1), C13-C24 1.41(1), N2-C15 1.41(1), N2-C14 1.35(1), S2-C14 1.72(1), S2-C20 1.75(1), C14-C21 1.42(1), C21-C22 1.34(1), C22-C23 1.47(1), C22-C25 1.48(2), C23-O3 1.26(1), C23-C24 1.43(1), C24-C25 1.50(1), C25-O4 1.20(1), C13-C24 1.41(1), C13-C26 1.43(1), S3-C26 1.68(1), S3-C32 1.74(1), N3-C26 1.32(1), N3-C27 1.38(1).

Die abzweigende Benzothiazoliumeinheit ist nicht mit der Polymethineinheit konjugiert; der Diederwinkel zwischen diesen beiden Einheiten beträgt 62.5°. Die Polymethinstruktur in **1a**

und **3a** wird auch durch die Äquivalenz von zwei der drei *N*-Butylgruppen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum belegt: Die Methylenprotonen der  $\text{NCH}_2$ -Gruppe der Polymethineinheit und der der abzweigenden Benzothiazoliumeinheit liegen bei  $\delta = 4.2$  (4H) bzw. 4.73 (2H). Das Absorptionsspektrum der neutralen Verbindung (**1a** – HI), die durch Umsetzung mit Natriumhydroxid gebildet wurde, hat zwei intensive Banden im NIR-Spektrum ( $\lambda_{\text{max}} = 845, 799 \text{ nm}$ )<sup>[9]</sup> für die X- und die Y-Bande eines typischen Triarylmethanchromophors. Die kationischen Farbstoffe **1** zeigen jeweils nur eine scharfe und intensive Absorptionsbande bei ca. 797 nm ( $\lg \epsilon \approx 5.44$ ) mit einer kleinen Schulter; der Quadratsäure-Farbstoff **2** absorbiert bei 668 nm. Bei dem Chromophor von **1** handelt es sich demzufolge um ein Polymethinchromophor, der durch eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung stabilisiert wird, und nicht um einen Triarylmethanchromophor. Die „mittlere“ Benzothiazoliumgruppe trägt also nur wenig zum Chromophor bei.

### Experimentelles

**1a:** Eine Mischung von *N*-Butyl-2-methylbenzothiazoliumiodid (1.32 g, 4 mmol) und Quadratsäure (0.23 g, 2 mmol) in 10 mL BuOH/Benzol (4/1) wurde 7 h auf 110 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden Chloroform (4 mL), Ethylacetat (3 mL) und Methanol (3 mL) zugefügt. Innerhalb von mindestens 12 h fiel ein schwarzer Feststoff aus, der abfiltriert, mit Ethylacetat gewaschen und durch Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ethylacetat gereinigt wurde: 0.39 g (43% Ausbeute). **1b** und **1c** wurden aus den entsprechenden *N*-Alkyl-2-methylbenzothiazoliumiodiden in 38–43% Ausbeute hergestellt.

**3a:** Zu einer Lösung von **1a** (20 mL, 0.72 g, 0.8 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde eine Lösung von Natriumtetraphenylborat in Methanol (5 mL, 0.028 g, 0.8 mmol) zugegeben. Das Gemisch wurde bei 60 °C 1 h gerührt. Nach dem Abkühlen wurde Ethylacetat (3 mL) zugefügt. Aus der Lösung fiel innerhalb von 20 h ein Feststoff aus, der abfiltriert und aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan umkristallisiert wurde: 0.056 g (64% Ausbeute).

Eingegangen am 3. November 1993 [Z6474]

- [1] A. C. Tam, *Appl. Phys. Lett.* **1980**, 37, 978; b) K. Y. Law, F. C. Bailey, *J. Imaging Sci.* **1987**, 31, 172.
- [2] D. J. Gravesteyn, C. Steenberg, J. Vander Veen, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1988**, 420, 327; V. P. Jipson, C. R. Jones, *J. Vac. Sci. Technol.* **1981**, 18, 105.
- [3] V. Y. Merritt, H. J. Hovel, *Appl. Phys. Lett.* **1976**, 29, 414; R. O. Loutfy, C. K. Hsiao, P. M. Kazmaier, *Photogr. Sci. Eng.* **1983**, 27, 5.
- [4] Übersichten zu NIR-Spektren von Squarylium-Farbstoffen: J. Fabian, H. Nakazumi, M. Matsuoka, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1197; H. Nakazumi, *J. Soc. Dyes Colour.* **1988**, 104, 121; M. Emmelius, G. Pawlowski, H. Vollmann, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1445.
- [5] W. Ziegenbein, H. E. Sprenger, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 937; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 893; H. E. Sprenger, W. Ziegenbein, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 581; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, 6, 553; A. Treibs, K. Jacob, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 712, 123; H. A. Schmidt, *Synthesis* **1980**, 961; K. Y. Law, F. C. Bailey, *Can. J. Chem.* **1986**, 64, 2267.
- [6] **1a:** Zersetzung bei 258 °C; FAB-MS (Xe, 6 kV):  $m/z$  772 ( $M^+ - \text{I}$ );  $^1\text{H}$ -NMR (270 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 8.53$  (dd,  $J = 8, 16 \text{ Hz}$ , 2H), 7.25–8.0 (m, 10H), 6.00 (s, 2H,  $-\text{CH}=\text{}$ ), 4.73 (b, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 4.30 (b, 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 1.64–1.98 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.28–1.42 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.12–1.20 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 0.86 (t,  $J = 7.1 \text{ Hz}$ , 6H, Me), 0.73 (t,  $J = 7.4 \text{ Hz}$ , 3H, Me); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1740, 1625 \text{ cm}^{-1}$ ; VIS ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 798$  (306000), 723 (43500) nm. – **1b:** Zersetzung bei 210 °C; FAB-MS (Xe, 6 kV):  $m/z$  730 ( $M^+ - \text{I}$ );  $^1\text{H}$ -NMR (270 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 8.48$ –8.57 (m, 2H), 7.28–8.01 (m, 10H), 6.07 (s, 2H,  $-\text{CH}=\text{}$ ), 4.72 (s, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 4.32 (b, 4H), 1.70–1.80 (b, 6H), 0.93 (b, 6H), 0.73 (t,  $J = 7.04 \text{ Hz}$ , 3H); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1740, 1625 \text{ cm}^{-1}$ ; VIS ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 796$  (296000), 722 (44800) nm. – **1c:** Zersetzung bei 213 °C; FAB-MS (Xe, 6 kV):  $m/z$  688 ( $M^+ - \text{I}$ );  $^1\text{H}$ -NMR (270 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 8.52$  (dd,  $J = 8.13 \text{ Hz}$ , 2H), 7.35–8.03 (m, 10H), 6.12 (s, 2H,  $-\text{CH}=\text{}$ ), 4.77–4.79 (b, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 4.45–4.50 (b, 4H), 1.20–1.33 (b, 9H); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1740, 1625 \text{ cm}^{-1}$ ; VIS ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 796$  (234000), 722 (41400) nm. – **3a:** Zersetzung bei 202 °C; FAB-MS (Xe, 6 kV):  $m/z$  772 ( $M^+ - \text{BPh}_4$ );  $^1\text{H}$ -NMR (270 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 8.52$  (m, 2H), 7.37–7.98 (m, 10H), 7.15–7.19 (b, 8H), 6.92 (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 4H), 6.78 (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 8H), 6.16 (s, 2H,  $-\text{CH}=\text{}$ ), 4.73 (b, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 4.43 (b, 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 1.68–1.72 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.38–1.43 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.20 (b, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 0.91 (t,  $J = 7.3 \text{ Hz}$ , 6H, Me), 0.74 (t,  $J = 7.0 \text{ Hz}$ , 3H, Me); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1740, 1625 \text{ cm}^{-1}$ ; VIS ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 797$  (355000), 724 (53800) nm.
- [7] N. Kuramoto, K. Natsukawa, K. Asao, *Dyes Pigments* **1989**, 11, 21.

[8] **3a**:  $C_{68}H_{62}N_3O_4S_3B$ ,  $M_r = 1092.24$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/a$ ,  $a = 18.162(8)$ ,  $b = 16.20(2)$ ,  $c = 22.117(7)$  Å,  $\beta = 107.34(3)^\circ$ ,  $V = 6213(7)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calc.}} = 1.168$  g cm<sup>-3</sup>, 12975 unabhängige Reflexe (Rigaku-AFC-5R-Diffraktometer, 296 K, MoK $\alpha$ ,  $\lambda = 0.71049$  Å,  $\mu = 1.60$  cm<sup>-1</sup>,  $2\theta < 50^\circ$ ), davon 4386 mit  $F > 4\sigma(F)$  verfeinert. Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS, Transmissionsfaktoren zwischen 0.88 und 1.12. Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerungen mit der Vollmatrix-kleinste-Quadrate-Methode (TEXSAN, Molecular Structure Corp., USA) mit anisotropen thermischen Parametern für Nicht-Wasserstoffatome mit Ausnahme der fünf C-Atome der Butylgruppen. Wegen der Fehlordnung in den Butylgruppen sind die isotropen Parameter für diese Atome sehr groß.  $R = 0.076$ ,  $R_w = 0.100$  für 680 Parameter. Die minimale und die maximale Restelektronendichte betragen  $-0.34$  bzw.  $0.59$  e Å<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58042 angefordert werden.

[9] Vgl. (**1a** – Hf): VIS (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 845 (112000), 799 (140000), 697 (30600) nm.

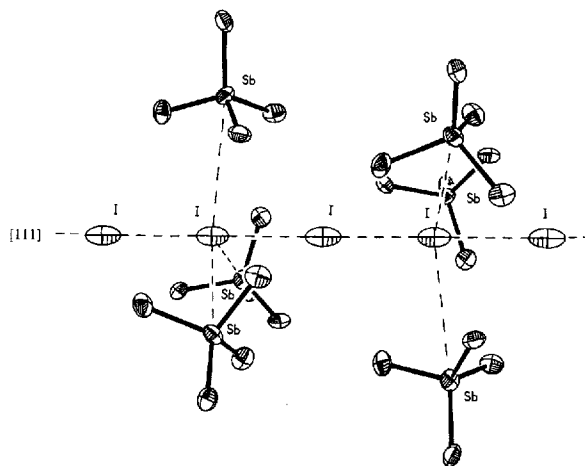


Abb. 1. Umgebung einer Iodkette im Kristall von **1**.

## Iodketten in (Me<sub>4</sub>Sb)<sub>3</sub>I<sub>8</sub> und isolierte Triiodid-Ionen in Me<sub>4</sub>AsI<sub>3</sub>\*\*

Ulrich Behrens, Hans Joachim Breunig\*, Michael Denker und Klaus Heinz Ebert

Polyiodide haben eine reichhaltige Strukturchemie<sup>[1]</sup>, und Verbindungen mit isolierten Iodketten sind wegen möglicher ungewöhnlicher elektrischer Eigenschaften<sup>[2]</sup> von besonderem Interesse. Iod- oder Iodidketten sind nicht selten. Sie kommen beispielsweise im Iod-Stärke-Komplex und verwandten Verbindungen<sup>[3]</sup>, in organischen Metallen<sup>[4]</sup>, in Komplexen mit Kolumnarstruktur<sup>[5]</sup>, aber auch in salzartigen Triiodiden wie Bu<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>I<sub>3</sub><sup>[6]</sup> vor. Die Iodketten in diesen Verbindungen bestehen häufig aus Triiodid- oder Iodid-Ionen und Iodmolekülen<sup>[7]</sup>. Ungewöhnlich sind geordnete Iodketten wie in [Cd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>I<sub>6</sub>]<sup>[11]</sup>; in diesem Komplex liegen die Iodketten allerdings nicht isoliert, sondern über feste koordinative Bindungen an die Metallzentren dreidimensional verknüpft vor. Wir berichten hier über geordnete Iodketten in den golden glänzenden Kristallen der Verbindung (Me<sub>4</sub>Sb)<sub>3</sub>I<sub>8</sub> **1** und über die Struktur des Triiodids Me<sub>4</sub>AsI<sub>3</sub> **2** mit isolierten I<sub>3</sub>-Ionen.

Das Stiboniumpolyiodid **1** kristallisiert aus Lösungen von Me<sub>4</sub>SbI und Iod aus. Die Verbindung ist luftstabil und zersetzt sich beim Erwärmen erst bei 136 °C. Das von Wittig et al.<sup>[8]</sup> beschriebene blauschwarze Triiodid Me<sub>4</sub>SbI<sub>3</sub> konnten wir nicht erhalten. Im Kristall von **1** befinden sich, wie die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse<sup>[15]</sup> zeigen, lineare Ketten von Iodatomen mit nur geringfügig alternierenden Abständen von 328.3(2) und 329.9(2) pm (Abb. 1 und 2). Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen geben keinen Hinweis auf eine Fehlordnung oder eine Überstruktur. Die Iodketten sind parallel zu den Raumdiagonalen der kubischen Elementarzelle ausgerichtet. Über Antimon-Iod-Kontaktabstände von 412.9(2) pm ist jedes zweite Iodatome in der Kette von drei Stibonium-Ionen umgeben, deren

Tetraederflächen jeweils von Iodatomen überdacht werden. Ähnliche Kontaktabstände und -winkel wie in **1** finden sich auch in den Strukturen von Me<sub>4</sub>SbI<sup>[9,10]</sup> und (Me<sub>4</sub>Sb)<sub>2</sub>(MeSbI<sub>4</sub>)<sup>[10]</sup>. Die Abstände deuten darauf hin, daß eine schwache Wechselwirkung zwischen jedem zweiten Iodatome in der Kette und den Stibonium-Ionen besteht. Die unerwartete Stöchiometrie von **1**

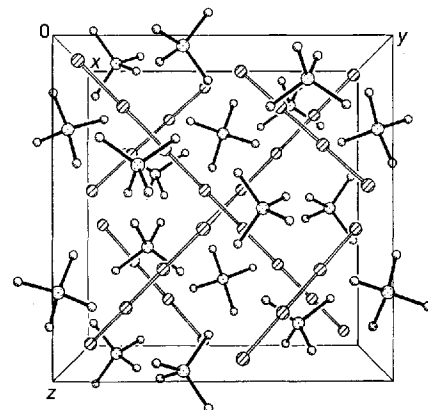


Abb. 2. Elementarzelle der Kristallstruktur von **1**. Sb: gepunktete Kugeln, I: schraffierte Kugeln, C: offene Kugeln; Projektion in Richtung [100].

läßt sich mit den Koordinationszahlen zwanglos erklären<sup>[11]</sup>. Struktur und Eigenschaften von **1** entsprechen recht genau den von Tebbe<sup>[11]</sup> aufgeführten Kriterien für Verbindungen mit linearen Triiodidketten, die aus Iodmolekülen und Iodid-Ionen aufgebaut sind. Nach dem Mehrzentrenbindungsmodell<sup>[12,13]</sup> sind alternierende Abstände in der Kette zu erwarten, und die Kette muß durch eine zusätzliche Stabilisierung vor dem Zerfall in diskrete I<sub>3</sub>-Ionen geschützt werden. Diese Stabilisierung können die Antimon-Iod-Wechselwirkungen bewirken. Die Iod-Iod-Abstände in der Kette sind größer als die normalerweise bei diskreten Triiodid-Ionen gemessenen Werte. Sie entsprechen den durchschnittlichen Abständen in den kettenförmig assoziierten Triiodiden. Die kürzesten I-I-Abstände zwischen den Ketten betragen 570.1(2) pm.

Bei der Umsetzung von Me<sub>4</sub>AsI mit Iod entsteht das bekannte Triiodid Me<sub>4</sub>AsI<sub>3</sub> **2** in Form rotvioletter Kristalle<sup>[14]</sup>. Die Struktur von **2** enthält Stapel tetraedrischer Tetramethylarsonium-Ionen, die von diskreten Triiodid-Ionen umgeben sind (Abb. 3). Alle Anionen sind linear, unterscheiden sich jedoch in den Ab-

[\*] Prof. Dr. H. J. Breunig, M. Denker, K. H. Ebert

Fachbereich 2 der Universität  
Postfach 330440, D-28334 Bremen  
Telefax: Int. + 421/218-4042

Prof. Dr. U. Behrens

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Frau L. Akselrod und Herrn Dr. S. Roth, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, danken wir für die Leitfähigkeitsmessungen. Herrn Prof. Dr. O. Jarchow, Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität Hamburg, danken wir für die Diskussion der röntgenographischen Untersuchungen.