

[8] 3a:  $C_{68}H_{62}N_3O_3S_3B$ ,  $M_r = 1092.24$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/a$ ,  $a = 18.162(8)$  Å,  $b = 16.20(2)$  Å,  $c = 22.117(7)$  Å,  $\beta = 107.34(3)^\circ$ ,  $V = 6213(7)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.168 \text{ g cm}^{-3}$ . 12975 unabhängige Reflexe (Rigaku-AFC-5R-Diffraktometer, 296 K, MoK $\alpha$ ,  $\lambda = 0.71049$  Å,  $\mu = 1.60 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2\theta < 50^\circ$ ), 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-kleine-Quadrat-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.  $0.59 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58042 angefordert werden.

[9] Vgl. (1a – HI): VIS ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (ε) = 845 (112000), 799 (140000), 697 (30600) nm.

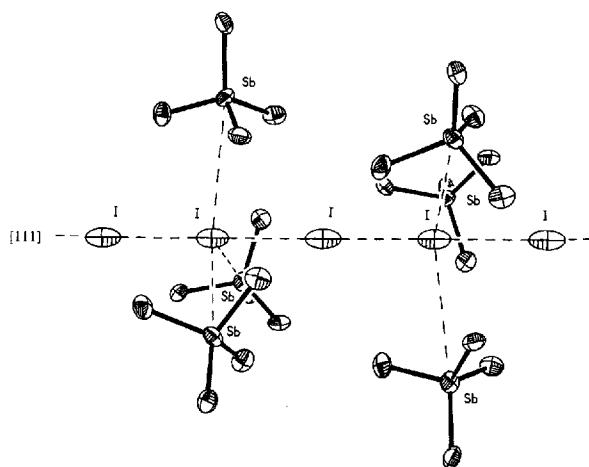


Abb. 1. Umgebung einer Iodkette im Kristall von 1.

## Iodketten in $(\text{Me}_4\text{Sb})_3\text{I}_8$ und isolierte Triiodid-Ionen in $\text{Me}_4\text{AsI}_3$ \*\*

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  $\text{Bu}_4\text{NI}_3$ <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  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4\text{I}_6]$ <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  $(\text{Me}_4\text{Sb})_3\text{I}_8$  1 und über die Struktur des Triiodids  $\text{Me}_4\text{AsI}_3$  2 mit isolierten  $\text{I}_3^-$ -Ionen.

Das Stibonumpolyiodid 1 kristallisiert aus Lösungen von  $\text{Me}_4\text{SbI}$  und Iod aus. Die Verbindung ist luftstabil und zersetzt sich beim Erwärmen erst bei  $136^\circ\text{C}$ . Das von Wittig et al.<sup>[8]</sup> beschriebene blauschwarze Triiodid  $\text{Me}_4\text{SbI}_3$  konnten wir nicht erhalten. Im Kristall von 1 befinden sich, wie die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse<sup>[1, 5]</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 Iodatom 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  $\text{Me}_4\text{SbI}$ <sup>[9, 10]</sup> und  $(\text{Me}_4\text{Sb})_2(\text{MeSbI}_4)$ <sup>[10]</sup>. Die Abstände deuten darauf hin, daß eine schwache Wechselwirkung zwischen jedem zweiten Iodatom in der Kette und den Stibonium-Ionen besteht. Die unerwartete Stöchiometrie von 1

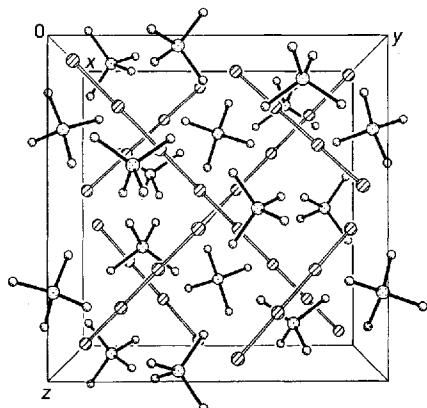


Abb. 2. Elementarzelle der Kristallstruktur von 1. Sb: gepunktete Kugeln, I: schraffierte Kugeln. C: offene Kugeln; Projektion in Richtung [100].

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  $\text{I}_3^-$ -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  $\text{Me}_4\text{AsI}$  mit Iod entsteht das bekannte Triiodid  $\text{Me}_4\text{AsI}_3$  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.

ständen. Neben zwei Arten von Triiodid-Ionen mit gleichgroßen Iod-Iod-Abständen von 293.0(2) oder 292.3(1) pm treten auch Anionen mit unterschiedlich großen Iod-Iod-Abständen (294.8(2) und 290.8(2) pm) auf. Zwischen den  $I_3^-$ -Anionen bestehen Kontakte mit Iod-Iod-Abständen zwischen 392 pm und 405 pm.

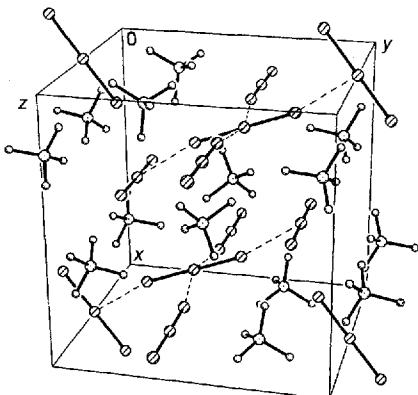


Abb. 3. Elementarzelle der Kristallstruktur von 2. As: gepunktete Kugeln, I: schraffierte Kugeln, C: offene Kugeln.

Lösungen von **1** und **2** in Ethanol sind UV/VIS-spektroskopisch nicht zu unterscheiden; bei beiden Verbindungen findet man die typischen Absorptionen von Triiodiden (290, 357 nm). Dies zeigt, daß die Iodkette in **1** nur im Kristall stabil ist, und sie beim Lösen unter Bildung von Triiodid- und Iodid-Ionen zerbricht. Beim Vergleich der diffusen Reflexionsspektren zeigen sich deutlich die auch visuell auffälligen Farbunterschiede von **1** und **2**. Im Fall von **1** deckt ein wenig strukturiertes Plateau den gesamten Meßbereich bis über 800 nm ab. Dagegen endet die Absorption von **2** im langwelligen Bereich mit einem Maximum bei 570 nm und einer abfallenden Kante, die bis ca. 750 nm reicht. Diese Befunde bestätigen den visuellen Eindruck und stimmen qualitativ mit der Vorstellung überein, daß die Elektronendelokalisierung in **1** viel weiter ausgedehnt ist als die in **2**. Auch die Raman-Spektren bestätigen die Strukturunterschiede im Festkörper. Das Spektrum von **1** zeigt im Erwartungsbereich der Signale von Iod oder von Polyiodiden keine Banden. Bei **2** erscheint hingegen ein intensives Signal bei  $108\text{ cm}^{-1}$  für die symmetrische Valenzschwingung der Triiodid-Ionen mit gleich großen I-I-Abständen. Ein separates Signal für die asymmetrische Valenzschwingung der  $I_3^-$ -Ionen mit verschiedenen Abständen wurde nicht beobachtet. Leitfähigkeitsuntersuchungen<sup>[16]</sup> an Kristallen von **1** zeigen zwischen  $-50$  und  $130^\circ\text{C}$  einen deutlichen Anstieg der Leitfähigkeit. Die Verbindung ist ein Halbleiter mit einer Bandlücke von  $0.2\text{ eV}$ . Bei Raumtemperatur beträgt die Leitfähigkeit ca.  $3 \times 10^{-6}\text{ Scm}^{-1}$ <sup>[17]</sup>.

## Experimentelles

**1:** Zu  $0.25\text{ g}$  ( $0.81\text{ mmol}$ )  $\text{Me}_4\text{SbI}$  werden  $0.2\text{ g}$  ( $0.79\text{ mmol}$ )  $\text{I}_2$  gegeben. Die Mischung wird gut verrührt und in der Wärme in  $5\text{ mL EtOH}$  gelöst. Nach dem langsamen Abkühlen auf  $-25^\circ\text{C}$  entstehen im Verlauf von  $5\text{ d}$  goldglänzende kompakte Kristalle von **1**. Ausbeute  $0.32\text{ g}$  (67%). Schmp. (Zers.)  $136^\circ\text{C}$ ; korrekte vollständige Elementaranalyse.

**2:** Wie bei der Synthese von **1** werden  $0.46\text{ g}$  ( $1.76\text{ mmol}$ )  $\text{Me}_4\text{AsI}$  und  $0.45\text{ g}$  ( $1.77\text{ mmol}$ )  $\text{I}_2$  vermischt, in  $25\text{ mL EtOH}$  gelöst und auf  $-25^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach  $2\text{ d}$  werden rotviolette nadelförmige Kristalle von **2** erhalten. Ausbeute  $0.84\text{ g}$  (90%). Schmp.  $134^\circ\text{C}$  (Lit. [14]  $133^\circ\text{C}$ ).

Eingegangen am 25. Juni,

ergänzte Fassung am 23. Dezember 1993 [Z 6169]

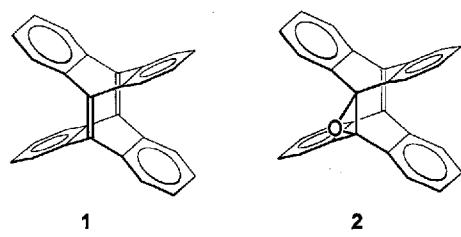
[1] K.-F. Tebbe in *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements* (Hrsg.: A. L. Rheingold), Elsevier, Amsterdam, 1977, S. 551.

- [2] D. Davis, H. Gutfrund, W. A. Little, *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 4766.
- [3] F. Cramer, U. Bergmann, P. C. Manor, M. Noltemeyer, W. Saenger, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 1169.
- [4] P. Dupuis, S. Flandrois, P. Delhaes, C. Coulon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 337.
- [5] a) H. Endres, H. J. Keller, W. Moroni, J. Weiss, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, *31*, 2357; b) H. Endres, H. J. Keller, M. Megnamisi-Belombe, W. Moroni, J. Weiss, R. Comes, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 954.
- [6] F. H. Herbstein, M. Kaftory, M. Kapon, W. Saenger, *Z. Kristallogr.* **1981**, *154*, 11.
- [7] P. Coppens in *Extended Linear Chain Compounds* (Hrsg.: J. S. Miller), Plenum, New York, 1982, S. 333.
- [8] G. Wittig, K. Torsell, *Acta Chem. Scand.* **1953**, *7*, 1293.
- [9] G. Burbach, S. Q. Don, A. Weiss, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1302.
- [10] H. J. Breunig, K. H. Ebert, S. Gülec, M. Dräger, D. B. Sowerby, M. J. Begley, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *427*, 39.
- [11] Bei Betrachtung der Koordination zwischen  $\text{Me}_4\text{Sb}$ -Einheiten und Iodatomen mit den Kontaktabständen von  $412.9(2)$  pm ergibt sich die Koordinationszahl 4 für  $\text{Me}_4\text{Sb}$  und 3 für I und ein  $\text{Me}_4\text{Sb}/\text{I}$ -Verhältnis von  $3/4$ . Da in der Iodkette zu jedem am Antimonatom koordinierten Iodatom noch ein weiteres Iodatom hinzutritt, resultiert die beobachtete Stöchiometrie  $(\text{Me}_4\text{Sb})_3\text{I}_8$ .
- [12] H. Müller, *Theor. Chim. Acta* **1971**, *21*, 110.
- [13] H. Müller, *Z. Chem.* **1967**, *7*, 81.
- [14] W. R. Cullen, G. B. Deacon, J. H. S. Green, *Can. J. Chem.* **1965**, *43*, 3193.
- [15] Kristalldaten für **1** und **2** bei  $153\text{ K}$ :  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung  $1: a = 15.199(2)\text{ \AA}$ , Raumgruppe  $\overline{P}3d$ , 525 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0.0140$ ), 447 Reflexe ( $F > 6.0\sigma(F)$ ),  $R = 0.0373$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.953\text{ Mg m}^{-3}$ ,  $V = 3511.2(3)\text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ;  $2: a = 14.908(5)$ ,  $c = 13.743(5)\text{ \AA}$ , Raumgruppe  $P4_2/m$ , 3675 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0.0141$ ), 1626 Reflexe ( $F > 6.0\sigma(F)$ ),  $R = 0.0394$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.804\text{ Mg m}^{-3}$ ,  $V = 3054(2)\text{ \AA}^3$ ,  $Z = 12$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58 088 angefordert werden.
- [16] Zweikontakt-Methode.
- [17] Zum Vergleich: Im zweidimensionalen Halbleiter Iod beträgt die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur maximal  $1.7 \times 10^{-8}\text{ Scm}^{-1}$  [18].
- [18] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, 1988.

## Transanulare Additionen von Methyllithium an *5,12:6,11-Di[1,2]benzenodibenzo[a,e]cycloocten* und dessen 5,6-Epoxy-Derivat

Rainer Herges\*, Helfried Neumann und Frank Hampel

Alkyllithiumverbindungen addieren an aktivierte Doppelbindungen stereoselektiv *syn*<sup>[1–3]</sup>, die entsprechende Ringöffnung von Epoxiden verläuft unter Inversion am angegriffenen Kohlenstoff, vermutlich assistiert durch Koordination von  $\text{Li}^+$  am Epoxysauerstoffatom<sup>[4, 5]</sup>. In *5,12:6,11-Di[1,2]benzenodibenzo[a,e]cycloocten* (*Tetrahydrodianthracen*) **1**<sup>[6]</sup> und dem Epoxid **2** ist ein direkter Angriff nur von der dem Molekülgerüst abgewandten Seite her möglich. Die Rückseite ist durch eine bezüglich der Ebene der  $\pi$ -Orbitale bzw. der Walsh-Orbitale



1

2

[\*] Priv.-Doz. Dr. R. Herges, Dipl.-Chem. H. Neumann, Dipl.-Chem. F. Hampel  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen  
Telefax: Int. + 9131/85-9132