

Element—Element-Bindungen. V [1]

Synthese, Molekül- und Kristallstruktur des Tetrakis(trimethylstannyl)distibans

G. BECKER*, M. MEISER, O. MUNDT und J. WEIDLEIN

Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

Inhaltsübersicht. Das aus Lithium-bis(trimethylsilyl)antimonid · 2 THF¹⁾ und Benzylchlorid dargestellte Benzylbis(trimethylsilyl)stiban **1** setzt sich mit Chlortrimethylstannan zum Trimethylstannyl-Derivat **2** um. Dessen selektive Zersetzung am Tageslicht liefert das dunkelrote Tetrakis(trimethylstannyl)distiban **4**.

Vergleichende Röntgenstrukturanalysen bei +20 und –120°C zeigen sowohl für die aus Benzol kristallisierende Modifikation **4a** als auch für das homologe Tetrakis(trimethylsilyl)distiban **3** (+20°C: [2]), daß die bei tiefer Temperatur innerhalb der fast linearen Ketten von Sb—Sb-Hanteln eintretende Verkürzung der Sb···Sb-Kontakte um 7 (**4a**) bzw. 10 pm (**3**) nicht wie beim Tetramethyl-distiban [3, 4] zu einer Verlängerung der Sb—Sb-Bindung führt.

Die von uns an **4a** ermittelten Bindungsparameter {+20°C: Sb—Sb 288; Sb—Sn 280 pm; Sb—Sb—Sn 91°, 96°; Sn—Sb—Sn 92°} stimmen gut mit den kürzlich von DRÄGER, BREUNIG u. Mitarb. [5] an einer zweiten Modifikation **4b** erhaltenen Werten überein. Während die Kristallstrukturen von **3** und **4b** isotyp sind (Typ B), ist die Kristallstruktur von **4a** (Typ A) als hierzu homöotyp zu beschreiben.

Element—Element-Bonds. V. Synthesis, Molecular and Crystal Structure of Tetrakis-(trimethylstannyl)distibane

Abstract. Lithium bis(trimethylsilyl)antimonide · 2 tetrahydrofuran reacts with benzyl chloride to form benzylbis(trimethylsilyl)stibane **1** which by treatment with chlorotrimethylstannane smoothly affords its trimethylstannyl derivative **2**. Selective photochemical decomposition of **2** yields dark red tetrakis(trimethylstannyl)distibane **4**; from benzene modification **4a** is precipitated.

Comparative X-ray structure determinations of **4a** at +20 and –120 °C as well as of homologous tetrakis(trimethylsilyl)distibane **3** at –120°C (+20°C: [2]) show the Sb···Sb contacts within the almost linear chains of Sb—Sb dumb-bells to be shortened at –120°C by 7 (**4a**) and 10 pm (**3**), respectively. On the contrary, the Sb—Sb bond is not lengthened accordingly as found for tetramethyldistibane previously [3, 4].

Molecular parameters determined for **4a** at +20°C {Sb—Sb 288; Sb—Sn 280 pm; Sb—Sb—Sn 91° and 96°; Sn—Sb—Sn 92°} are in agreement with corresponding values of a second modification **4b** obtained by DRÄGER, BREUNIG and coworkers [5]. The crystal structures of **3** and **4b** are isotypic (type B) and related to the homeotypic one of **4a** (type A).

1) THF: Tetrahydrofuran; DME: 1,2-Dimethoxyethan; TMS: Tetramethylsilan.

Einleitung

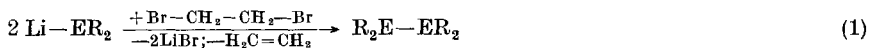
Einige der in den letzten Jahren wieder intensiver untersuchten Distibane [6] sind im festen Zustand tief rot; ihre Farbe schlägt aber beim Schmelzen oder Lösen nach schwach gelb um. Die bisher durchgeführten experimentellen [2–5, 7, 8] und theoretischen [9] Arbeiten verknüpfen diese Eigenschaft mit dem Auftreten unendlich ausgedehnter, fast linearer Ketten von Sb_2 -Hanteln in den Kristallstrukturen, wobei die intermolekularen $\text{Sb}\cdots\text{Sb}$ -Kontakte beträchtlich kürzer als der erwartete van-der-Waals-Abstand sind. Beim Übergang zur fluiden Phase werden diese Assoziat dann unter Aufgabe der farbvertiefenden Wechselwirkung in die molekularen Einheiten aufgelöst.

Im Falle des Tetramethyldistibans deuten Röntgenstrukturanalysen bei drei unterschiedlichen Temperaturen [3, 4] darauf hin, daß die ohnehin verkürzten intermolekularen $\text{Sb}\cdots\text{Sb}$ -Kontakte mit fallender Temperatur weiter schrumpfen, während gleichzeitig die Länge der intramolekularen $\text{Sb}-\text{Sb}$ -Bindung geringfügig anwächst. Um diese Beobachtung an weiteren Beispielen abzusichern, bestimmten wir die Kristallstrukturen des Tetrakis(trimethylstannyl)distibans **4** bei $+20$ und -120°C sowie des entsprechenden Trimethylsilyl-Derivates **3** bei -120°C ; über eine entsprechende Untersuchung der letztgenannten Verbindung bei Zimmertemperatur haben wir bereits vor einigen Jahren berichtet [2].

BREUNIG, DRÄGER u. Mitarb. [5] führten zwischenzeitlich ebenfalls eine Röntgenstrukturanalyse an **4** bei $+20^\circ\text{C}$ durch, untersuchten aber im Gegensatz zur hier beschriebenen Modifikation **4a** ein Polymorphes **4b**.

Synthesen

Bei den Umsetzungen von Tris(trimethylsilyl)- [10], Tris(trimethylgermyl)- [11] und Tris(trimethylstannyl)stiban [5, 12] mit Luftsauerstoff, Iodalkanen, Iod oder auch nach Lichteinwirkung konnten BREUNIG u. Mitarb. aus den Produktgemischen die entsprechenden Distibane der Zusammensetzung $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{M}-]_2\text{Sb}_2$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) isolieren; die Ausbeuten liegen aber zum Teil erheblich unter 50%. Eine höhere Selektivität bietet die von WITIG und HARBORTH [13] am Lithiumphenyl beobachtete und von ISSLEIB und MÜLLER [14] auf Alkalimetall-diorganylpnictide übertragene Metall-Halogen-Austauschreaktion mit 1,2-Dibromethan {Gl. (1)}.



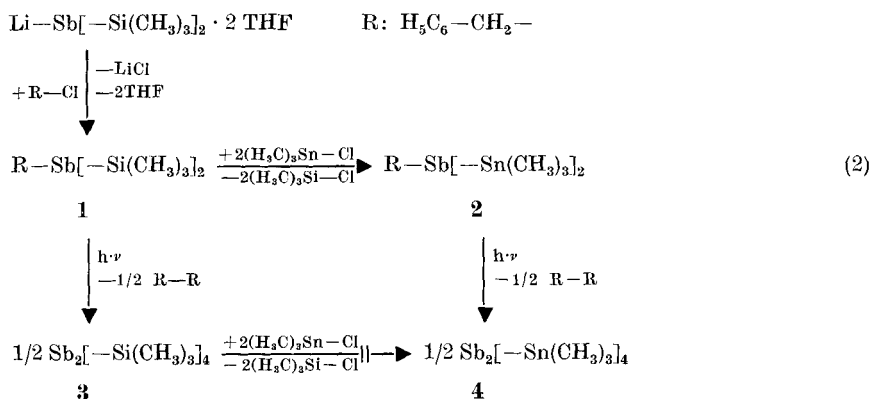
E: P, As, Sb, Bi

R: Alkyl, Aryl, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$

Sie wurde erfolgreich von SCHUMANN u. Mitarb. [15] zur Synthese des Tetrakis(trimethylsilyl)- und Tetrakis(trimethylgermyl)diphosphans sowie von uns zur Darstellung des Tetrakis(trimethylsilyl)diarsans [16], -distibans **3** [2] und -dibismutans [17] eingesetzt. Tetrakis(trimethylstannyl)distiban **4** ist aber auf diesem Wege vorerst nicht zugänglich, weil wir das hierzu benötigte Lithiumbis(trimethylstannyl)antimonid $\cdot 2$ THF bisher nicht aus Tris(trimethylstannyl)stiban und Lithiummethyl erhalten konnten.

Stattdessen führte uns aber die Beobachtung, daß sich Benzylbis(trimethylsilyl)stiban **1** im diffusen Tageslicht langsam in Tetrakis(trimethylsilyl)distiban **3** und 1,2-Diphenylethan umwandelt, zu einem gänzlich anderen Syntheseweg

{Gl. (2)}. Man erhält die bisher unbekannte Verbindung **1** sowie eine Reihe



weiterer Alkylbis(trimethylsilyl)stibane über die Reaktion des entsprechenden Chloralkans mit dem aus Tris(trimethylsilyl)stiban und Lithiummethyl leicht zugänglichen Lithium-bis(trimethylsilyl)antimonid · 2 THF [[18]; vgl. auch [19]]. Im Gegensatz zum Distiban **3** tauscht das Monostiban **1** mit Chlortrimethylstannan leicht sämtliche Trimethylsilylgruppen aus. Die photochemische Zersetzung des so gebildeten, bisher unbekanntes Benzylbis(trimethylstannyl)stibans **2** im Tageslicht liefert dann mit nahezu quantitativer Ausbeute das dunkelrote Tetrakis(trimethylstannyl)distiban **4**.

Schwingungsspektren

Die Schwingungsspektren des Tetrakis(trimethylsilyl)- (**3**) [7] und des Tetraphenyldistibans [7, 20] zeichnen sich durch Raman-intensive Sb—Sb-Valenzschwingungen im Bereich um 140 cm^{-1} aus. Beim kristallinen Tetrakis(trimethylsilyl)distiban **3** beobachtet man zusätzlich eine starke Bande bei 46 cm^{-1} . Da diese im Spektrum der Lösung ebenso wie im Spektrum des kristallinen Tetraphenyl-Derivates fehlt, wird sie der longitudinalen akustischen Schwingung der nur bei Verbindung **3** auftretenden, linearen, unendlichen Ketten aus Sb-Atomen zugeordnet [7].

Im Tetrakis(trimethylstannyl)distiban **4** ist die zentrale Sb—Sb-Gruppe von insgesamt vier Zinnatomen mit ähnlicher Masse umgeben. Diese Anordnung führt zwangsläufig zu einer ausgeprägten Kopplung der Sb—Sb-Valenzschwingung mit den Sn_2Sb -Streckschwingungen. Somit rührt die intensivste Ramanlinie des Spektrums bei 161 cm^{-1} von der „Pulsation“ des gesamten Molekülgerüsts her; auch der erste Oberton bei 323 cm^{-1} läßt sich noch deutlich lokalisieren. Die zugehörige Gegentaktbewegung ist bei zentrosymmetrischen Molekülen nur IR-aktiv, konnte aber an dem uns zur Verfügung stehenden Spektrometer nicht registriert werden. Nur eine der beiden antisymmetrischen Gerüstvibrationen darf im Ramanspektrum auftreten. Da hier keine ausgeprägte Beteiligung der Sb—Sb-Gruppe gegeben ist, findet man die entsprechende Bande mit deutlich geringerer Intensität im Bereich „reiner“ Sn_2Sb -Vibrationen um 180 cm^{-1} . Weitere Schwin-

ungen mit unterschiedlichen Sn—Sb—Sb-Valenz- oder Deformations-Anteilen findet man bei 108, 81 und 50 cm^{-1} , wobei die zuletzt genannte Bande wiederum von der longitudinalen akustischen Schwingung der linearen, unendlichen Kette aus Sb-Atomen herrührt. Schließlich sei noch auf die beiden im Raman-Spektrum auftretenden SnC_3 -Valenzschwingungen bei 515 (ν_{as}) und bei 504 cm^{-1} (ν_{s}) (vgl. [21]) hingewiesen. DRÄGER, BREUNIG u. Mitarb. [5] konnten das Ramanspektrum des Tetrakis(trimethylstannyl)distibans **4** erst oberhalb 100 cm^{-1} registrieren; ihre Zuordnung der Linien bei 162 und 110 cm^{-1} stimmt im wesentlichen mit der von uns getroffenen überein.

Kristalldaten, Meßtechnik und Strukturbestimmung

Wohlausgebildete, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Säulen des Tetrakis(trimethylstannyl)distibans **4** erhält man beim Umkristallisieren aus benzolischer Lösung in einer Kristallzuchtanlage der Firma Lauda, Meßgeräte-Werk Lauda, 6970 Lauda-Königshofen; dabei wird die Probe langsam im Laufe von zwei Wochen von $+30^\circ\text{C}$ auf $+10^\circ\text{C}$ abgekühlt. Die Säulenachse fällt mit [100] zusammen. Weissenberg- und Buerger-Präzessionsaufnahmen zeigen die Symmetrie $2/m$; die systematischen Auslöschungen ($h0l:l = 2n+1$; $0k0:k = 2n+1$) weisen eindeutig auf die zentrosymmetrische Raumgruppe $P2_1/c$ hin. Die mit den Positionen von 20/22 Reflexen ($29^\circ \leq 2\theta \leq 34^\circ / 30^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$) am Vierkreisdiffraktometer bei $+20^\circ\text{C}$ bzw. $-120 \pm 3^\circ\text{C}$ ermittelten und verfeinerten Gitterkonstanten sind in Tab. 1 zusammengestellt. Zum Vergleich wurden die erstmals bei einer Meßtemperatur von $-120 \pm 3^\circ\text{C}$ mit den Positionen von 20 Reflexen im Bereich ($33^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$)

Tabelle 1 Kristalldaten des Tetrakis(trimethylstannyl)-(4a) und des Tetrakis(trimethylsilyl)distibans **3** bei $+20/-120 \pm 3^\circ\text{C}$.

Die für Verbindung **3** bei $+20^\circ\text{C}$ aufgeführten Werte sind der Publikation [2] entnommen.

Verbindung	4a		3	
Schmelzpunkt ($^\circ\text{C}$)	143 (Zersp.)		119 [2]	
Kristallsystem	monoklin		monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$		$P2_1/c$	
Meßtemperatur ($^\circ\text{C}$)	+20	-120 ± 3	+20	-120 ± 3
a (pm)	674,7(2)	666,5(1)	680,6(1)	672,1(1)
b (pm)	1821,8(4)	1800,2(3)	1672,8(2)	1672,5(2)
c (pm)	1262,3(3)	1248,5(2)	1190,0(1)	1168,1(1)
β ($^\circ$)	124,02(2)	124,24(1)	119,01(5)	119,29(1)
V (10^{-30} m^3)	1286	1238	1185	1145
Raumerfüllung ^a (%)	71	74	70	72

^a) Den Berechnungen nach KITAIGORODSKII [22a] liegen die gemittelten und auf ganzzahlige Werte gerundeten Bindungslängen von Tab. 4 zugrunde; für den C—H-Abstand setzten wir 108 pm, für die intermolekularen Radien [22a, b] die Werte {Sb 220; Sn 220; Si 210; C 180; H 120 pm} ein.

bestimmten Daten des Tetrakis(trimethylsilyl)distibans **3** mit aufgenommen. Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung finden sich in Tab. 2. Da die gleiche Raumgruppe sowie die große Ähnlichkeit in den Intensitätsmustern und Gitterkonstanten eine Isotypie beider Distibane nahe legte, wurden zur Festlegung der Phasen bei der Tetrakis(trimethylstannyl)-Verbindung die von einer Messung bei Zimmertemperatur her bekannten, bereits publizierten [2] Positionen der Antimon-Atome des Tetrakis(trimethylsilyl)-Derivates **3** zugrunde gelegt. Nach

Tabelle 2 Angaben zu den Messungen der Reflexintensitäten und zu den Strukturbestimmungen-Vierkreisdiffraktometer P2₁ der Firma Syntex, Cupertino (USA); MoK α -Strahlung mit Graphitmonochromator; Aufbereitung aller Daten und Ermittlung der Strukturen mit dem Programmsystem X-RAY 76 [22c]; keine Absorptionskorrektur; Benutzung der im Programmsystem vorgesehenen Atomformfaktoren; jeweils mehrere Verfeinerungszyklen mit vollständiger Matrix und anschließenden Differenz-Fouriersynthesen; Minimalisierung der Funktion $\Sigma w(F_o - |F_c|)^2$; Gewichtung nach dem statistischen Fehler der Messung

	4a (+20°C)	4a (-120 ± 3°C)	3 (-120 ± 3°C) ^{a)}
ungefähre Kristallabmessungen (mm)	0,3 × 0,3 × 0,4	0,3 × 0,3 × 0,4	0,2 × 0,2 × 0,2
Meßbereich	4° ≤ 2 θ ≤ 60°	40° ≤ 2 θ ≤ 60°	40° ≤ 2 θ ≤ 60°
gemessener Bereich des reziproken Raumes	0 ≤ h ≤ 9; 0 ≤ k ≤ 25; -17 ≤ l ≤ 14	0 ≤ h ≤ 9; 0 ≤ k ≤ 25; -17 ≤ l ≤ 14	0 ≤ h ≤ 9; 0 ≤ k ≤ 23; -16 ≤ l ≤ 14
Scanmodus, Scanbreite ^{b)}	ω -Scan; 2°	ω -Scan; 2°	ω -Scan; 2°
obere Grenze der variablen Meßzeit pro Reflex ^{c)}	60 s	60 s	60 s
symmetrieunabhängige Reflexe	3761	3613	3351
Meßwerte mit {I < 2 σ (I)} linearer Absorptionskoeffizient (10 ² m ⁻¹) [22d]	799	278	268
Konvergenz bei einem R-Wert von bzw. R _G -Wert von ^{d)}	0,047 0,045	0,038 0,046	0,018 0,020
maximale Restelektronendichte (10 ³⁰ e · m ⁻³)	2,0	3,0	0,9

^{a)} Entsprechende Angaben für die bei +20°C an Verbindung **3** durchgeführte Messung finden sich in der Publikation [2]. ^{b)} Messung des Untergrundes über einen zusätzlichen Bereich von je einem Viertel der Scanbreite vor und nach den Reflexen; ^{c)} Intervalle von 98 Reflexen zwischen Gruppen von zwei Orientierungs- bzw. Intensitätskontrollreflexen; ^{d)} $R = \Sigma(F_o - |F_c|)/\Sigma F_o$;
 $R_G = [\Sigma w(F_o - |F_c|)^2/\Sigma w \cdot F_o^2]^{1/2}$.

mehreren Verfeinerungszyklen und anschließender Differenz-Fouriersynthese konnten alle Zinn- und Kohlenstoffatome lokalisiert werden. Durch Einführung anisotroper Temperaturfaktoren sank der konventionelle Gütefaktor R von 0,109 auf 0,058 bzw. von 0,064 auf 0,042. Da die Koordinaten der Wasserstoffatome einer Differenz-Fouriersynthese nicht zu entnehmen waren, wurden sie unter Vorgabe eines C-H-Abstandes von 96 pm, eines Sn-C-H- bzw. H-C-H-Winkels von 109,5° sowie einer gestaffelten Anordnung berechnet und im entsprechenden Strukturmodell berücksichtigt (Tab. 3); den isotropen Temperaturfaktoren ordneten wir den 1,5fachen Wert der entsprechenden Kohlenstoffatome zu.

Beim Tetrakis(trimethylsilyl)distiban **3** ging die Strukturverfeinerung von den bereits früher bei +20°C ermittelten [2] Koordinaten der Antimon-, Silicium- und Kohlenstoffatome aus; mit isotropen Temperaturfaktoren kam sie bei einem R-Wert von 0,038 zur Ruhe. Bereits in diesem Stadium lieferte eine Differenz-Fouriersynthese die Koordinaten aller Wasserstoffatome. Zusammen mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren ließen sie sich bei anisotroper Beschreibung der schwereren Atome zu sinnvollen Werten verfeinern (Tab. 3).

Die Orts- und Schwingungsparameter der Atome sind in Tab. 3, Bindungslängen und -winkel in Tab. 4 zusammengestellt; eine Auswahl von Torsionswinkeln sowie von intra- und intermolekularen Kontaktabständen findet sich in Tab. 5 bzw. Tab. 6.

Strukturdiskussion

Abb. 1 zeigt in stereoskopischer Darstellung je ein Molekülmodell des Tetrakis(trimethylstannyl)distibans in der von uns untersuchten Modifikation **4a** sowie

Tabelle 3 Orts- und Temperaturparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit von Tetrakis(trimethylstannyl)-(4a) und Tetrakis(trimethylsilyl)distiban 3.

In der nachfolgenden Tabelle sind für Tetrakis(trimethylstannyl)distiban **4a** zunächst die bei +20°C, dann die bei -120 ± 3°C ermittelten Werte aufgeführt; für die Wasserstoffatome dieser Verbindung sind berechnete Koordinaten und zugeordnete (s. Text) Temperaturparameter angegeben. Beim Tetrakis(trimethylsilyl)distiban **3** verzichten wir auf die Wiedergabe der bei +20°C erhaltenen und bereits publizierten Daten [2]. Die Parameter U_{ij} (10^{-23} m²) des Temperaturfaktors $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + \dots + 2U_{23}k \cdot l \cdot b^*c^*)]$ wurden nach HAMILTON [22e] in die soproten Werte B (10^{-21} m²) des Debye-Waller-Faktors umgerechnet.

Tetrakis(trimethylstannyl)distiban **4a**

	X/a · 10 ⁴	Y/b · 10 ⁴	Z/c · 10 ⁴	B	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Sb	2196(1)	9953,8(3)	10062,7(5)	35,6(4)	47,3(3)	38,4(2)	40,4(2)	0,1(2)	18,9(2)	-0,8(2)
	2226,3(7)	9967,3(2)	10077,4(4)	14,8(2)	20,0(2)	15,9(2)	18,1(2)	-0,4(1)	9,3(1)	-0,5(1)
Sn1	2713(1)	8469,1(3)	10734,5(5)	41,4(4)	57,8(4)	40,2(3)	49,1(3)	5,2(3)	23,6(3)	3,5(2)
	2777,9(8)	8465,1(2)	10754,8(4)	17,4(3)	25,1(2)	16,8(2)	20,4(2)	1,8(1)	10,4(2)	1,3(1)
C11	3408(20)	8389(5)	12589(9)	55(9)	90(8)	53(5)	62(6)	3(5)	41(6)	13(4)
	3470(14)	8382(4)	12638(7)	25(5)	40(4)	24(3)	31(3)	-3(3)	21(3)	4(3)
C12	-374(20)	7843(5)	9403(10)	59(9)	76(7)	50(5)	80(7)	-13(5)	32(6)	-7(5)
	-418(14)	7836(4)	9390(7)	26(5)	33(4)	20(3)	34(4)	-5(3)	11(3)	-3(3)
C13	5599(20)	7960(5)	10758(11)	63(10)	81(8)	58(6)	89(7)	28(6)	39(6)	5(5)
	5738(15)	7955(4)	10798(7)	28(5)	39(4)	31(4)	32(4)	12(3)	18(3)	1(3)
Sn2	54(1)	9617,1(3)	7477,9(5)	40,6(4)	56,4(3)	48,5(3)	43,0(3)	-1,9(3)	23,9(3)	-2,5(2)
	54,5(8)	9620,7(2)	7461,6(4)	17,0(3)	24,1(2)	19,6(2)	19,0(2)	-0,6(2)	10,9(2)	-0,7(1)
C21	537(19)	10511(5)	6535(9)	52(9)	83(7)	60(5)	57(5)	-6(5)	41(5)	5(4)
	555(14)	10526(4)	6515(7)	23(5)	40(4)	22(3)	28(3)	-1(3)	21(3)	3(2)
C22	-3709(18)	9388(6)	6511(9)	60(9)	57(6)	75(6)	67(6)	-20(5)	17(5)	-7(5)
	-3775(13)	9386(4)	6475(7)	27(5)	24(3)	41(4)	27(3)	-5(3)	8(3)	2(3)
C23	1634(22)	8654(6)	7245(10)	64(11)	110(9)	67(6)	81(7)	4(6)	63(7)	-22(5)
	1666(15)	8652(4)	7240(7)	25(5)	43(4)	26(3)	33(3)	0(3)	24(3)	-2(3)

	X/a · 10 ³	Y/b · 10 ³	Z/c · 10 ³	B		X/a · 10 ³	Y/b · 10 ³	Z/c · 10 ³	B	
H111	204	858	1258	87		H211	-12	1039	565	83
	211	858	1263	39			-11	1040	563	36
H112	365	789	1287	87		H212	-25	1095	656	83
	371	787	1291	39			-25	1096	654	36
H113	479	867	1321	87		H213	222	1062	695	83
	490	866	1326	39			226	1063	695	36
H121	-15	734	965	101		H221	-455	982	654	96
	-18	733	965	41			-460	982	650	41
H122	-175	803	937	101		H222	-442	927	563	96
	-179	803	937	41			-446	926	559	41
H123	-70	788	855	101		H223	-397	899	693	96
	-73	787	854	41			-402	899	690	41
H131	709	821	1136	96		H231	91	854	636	102
	724	820	1142	41			90	854	634	41
H132	574	745	1100	96		H232	335	873	764	102
	587	744	1104	41			338	873	764	41
H133	531	799	992	96		H233	146	825	768	102
	544	799	995	41			145	825	766	41

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Tetrakis(trimethylsilyl)distiban **3**

	X/a · 10 ⁴	Y/b · 10 ⁴	Z/c · 10 ⁴	B	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Sb	2005,0(2)	9939,4(1)	9870,1(1)	12,87(7)	17,78(6)	15,83(5)	15,81(6)	0,98(4)	8,63(4)	0,60(3)
S11	2907,2(9)	8438,9(3)	10478,8(5)	15,3(3)	22,1(2)	16,1(2)	19,5(2)	3,3(2)	9,7(2)	2,0(2)
C11	5546(4)	8355(1)	12114(2)	23(1)	28(1)	29,2(9)	26(1)	9,6(8)	9,7(8)	1,6(7)
C12	496(4)	7903(1)	10515(2)	25(1)	32(1)	25,0(9)	36(1)	-1,4(8)	16,3(9)	6,2(8)
C13	3611(4)	7917(1)	9300(2)	24(1)	37(1)	24,4(9)	29(1)	7,8(8)	15,8(9)	-2,3(7)
Si2	-281,7(9)	9664,6(3)	7380,5(5)	15,1(3)	20,2(2)	22,3(2)	15,2(2)	2,1(2)	8,8(2)	0,0(2)
C21	-2005(4)	10571(1)	6529(2)	26(1)	37(1)	39(1)	21,9(9)	15,4(9)	12,5(9)	6,4(8)
C22	-2305(4)	8805(1)	6940(2)	25(1)	26(1)	35(1)	30(1)	-5,5(8)	10,2(9)	-4,8(8)
C23	1732(4)	9470(1)	6737(2)	21(1)	32(1)	29,7(9)	26(1)	2,2(8)	18,6(9)	0,3(7)

	X/a · 10 ³	Y/b · 10 ³	Z/c · 10 ³	B	X/a · 10 ³	Y/b · 10 ³	Z/c · 10 ³	B
H111	578(4)	780(2)	1230(2)	31(6)	H211	-280(5)	1050(2)	558(3)
H112	671(4)	853(1)	1206(2)	26(5)	H212	-293(6)	1066(2)	671(3)
H113	549(5)	858(2)	1275(3)	38(6)	H213	-103(5)	1103(2)	674(3)
H121	104(5)	737(2)	1074(3)	45(7)	H221	-321(5)	875(2)	592(3)
H122	-1(4)	809(2)	1112(2)	32(6)	H222	-148(5)	834(2)	729(3)
H123	-84(5)	790(2)	972(3)	38(6)	H223	-337(5)	890(2)	718(3)
H131	404(5)	739(2)	961(3)	39(6)	H231	88(5)	933(2)	578(3)
H132	225(5)	787(2)	843(3)	36(6)	H232	259(7)	985(2)	687(4)
H133	484(5)	815(2)	925(3)	36(6)	H233	280(5)	906(2)	718(3)

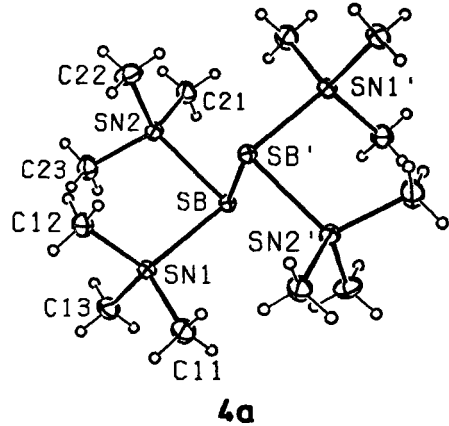
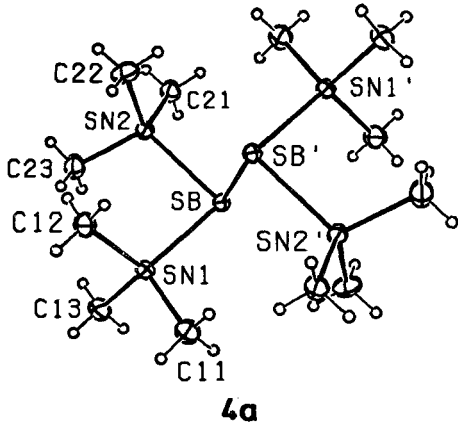
des Tetrakis(trimethylsilyl)distibans **3** unter Vorgabe der nun bei -120°C erneut [vgl. [2]] bestimmten Strukturparameter.

Einander entsprechende Atome wurden in analoger Weise gekennzeichnet, wobei der auf das Elementsymbol folgenden Ziffer zu entnehmen ist, welchem Zinn- bzw. Siliciumatom ($m = 1$ oder 2) die betreffende Methylgruppe angehört. Die Bezifferungen der Kohlenstoffatome C_{mn} ($n = 1, 2$ oder 3) und der zugehörigen Wasserstoffatome (Tab. 3) unterscheiden sich lediglich in einer zusätzlichen Laufzahl. Atome aus der inversen Molekülhälfte sind durch einen Apostroph (') gekennzeichnet.

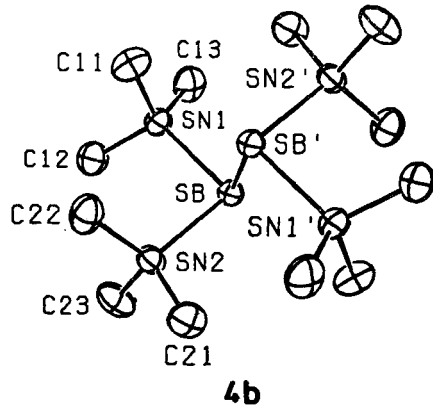
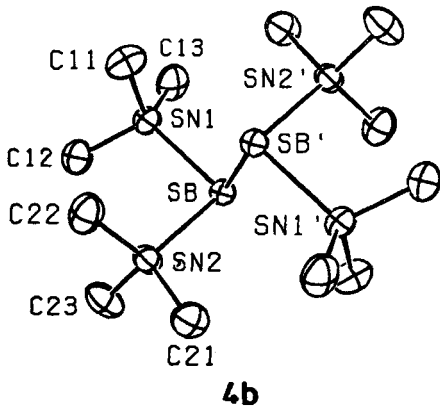
In diesem Zusammenhang müssen wir darauf hinweisen, daß die von DRÄGER, BREUNIG u. Mitarb. publizierte Abbildung eines Molekülmodells von **4b** (Fig. 1 in [5]) fehlerhaft ist. Vergleiche mit den angegebenen Torsionswinkeln wie beispielsweise $\text{Sb}'-\text{Sb}-\text{Sn1}-\text{C11}$ und $\text{Sb}'-\text{Sb}-\text{Sn2}-\text{C23}$ lassen eine falsche Beschriftung vermuten; schon vom Augenschein her sind bei den Wasserstoffatomen zumindest einige Positionen nicht sinnvoll. Zum besseren Vergleich ist deshalb eine berichtigte Darstellung in Abb. 1 aufgenommen worden.

Bindungslängen. In den polymorphen Kristallstrukturen **4a** und **4b** des Tetrakis(trimethylstannyl)distibans sind die Sb_2 -Hanteln wie beim Tetrakis(trimethylsilyl)distiban **3** [2] und dem dazu isotypen Tetrakis(trimethylsilyl)dibismutan [17b] sowie beim Tetramethyldistiban [3, 4a] oder auch beim 2, 2', 5, 5'-Tetramethylbistibol [8] zu unendlich ausgedehnten, fast linearen Ketten mit verkürzten intermolekularen $\text{Sb}\cdots\text{Sb}$ -Kontakten aufgereiht (Abb. 2). Die von uns bei Meßtemperaturen von $+20$ und -120°C beobachteten $\text{Sb}-\text{Sb}$ - und $\text{Sb}\cdots\text{Sb}$ -Abstände können anhand von Tab. 7 mit entsprechenden Werten des Elements sowie der bisher untersuchten Di- und Cyclostibane verglichen werden:

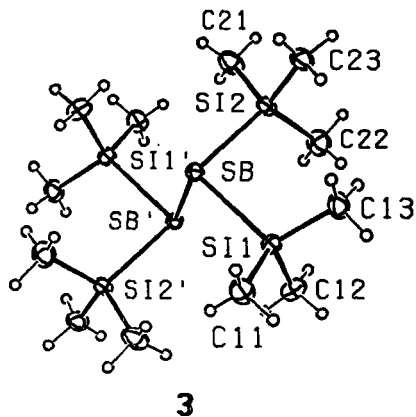
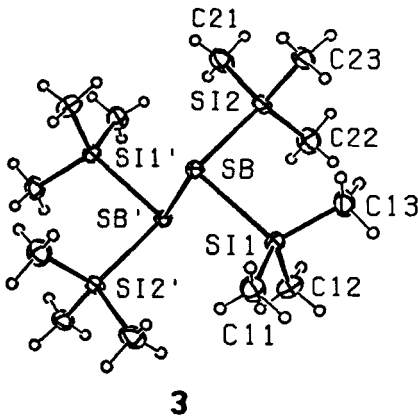
Beim Übergang von $+20$ auf -120°C schrumpft der $\text{Sb}\cdots\text{Sb}$ -Abstand der Distibane **3** und **4a** um 10 bzw. 7 pm. Im Element hingegen verkürzt er sich beim



a) Tetrakis(trimethylstannyl)distiban, Modifikation 4a



b) Tetrakis(trimethylstannyl)distiban, Modifikation 4b



c) Tetrakis(trimethylsilyl)distiban 3

Abb. 1 Stereoskopische Darstellung der Molekülmodelle. Alle Schwingungsellipsoide [22 h] sind auf 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit skaliert; bei den Wasserstoffatomen wurde die Größe willkürlich gewählt. Die Zeichnungen a) und c) beruhen auf den von uns bei -120°C ermittelten, Abbildungsteil b) auf den von DRÄGER, BREUNIG u. Mitarb. [5] bei $+20^{\circ}\text{C}$ bestimmten Strukturdaten. Der Blickwinkel wurde jeweils so gewählt, daß die übereinstimmende Konformation hervortritt.

Tabelle 4 Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$).

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen außer der Koordinatengenauigkeit (Tab. 3) auch den Fehlereinfluß der Gitterkonstanten (Tab. 1), jedoch nicht die Korrelation zwischen den Atomen der asymmetrischen Einheit (Tab. 3) einerseits und den mit Apostrophen (' oder ') gekennzeichneten, symmetrieäquivalenten (Tab. 6) Atomen andererseits. Die mittleren Abstände und Winkel berechnen sich aus den Einzelwerten der jeweiligen Gruppe; soweit sinnvoll, sind mittlere Abweichungen [22f] aufgeführt. Die am Tetrakis(trimethylsilyl)distiban **3** ermittelten C—H-Abstände liegen zwischen 76 und 104 pm, die H—C—H- und die Si—C—H-Winkel in den Bereichen 101 bis 114 $^{\circ}$ bzw. 104 bis 118 $^{\circ}$.

	<u>4a</u> (M= Sn) +20 $^{\circ}$ C	<u>4a</u> (M= Sn) -120 $^{\circ}$ C	<u>3</u> (M= Si) -120 $^{\circ}$ C		<u>4a</u> (M= Sn) +20 $^{\circ}$ C	<u>4a</u> (M= Sn) -120 $^{\circ}$ C	<u>3</u> (M= Si) -120 $^{\circ}$ C
Sb-Sb'	288,2(1)	286,58(9)	286,32(4)	Sb...Sb''	387,9(2)	381,1(1)	389,2(1)
Sb-M1	279,7(1)	279,53(7)	259,80(5)	Sb-M2	279,9(1)	279,84(8)	258,01(5)
M1-C11	212(1)	213,2(9)	187,0(2)	M2-C21	215(1)	214,6(9)	187,1(2)
M1-C12	213(1)	215,4(7)	187,0(3)	M2-C22	215(1)	216,2(8)	186,9(2)
M1-C13	214(1)	214,9(11)	187,5(3)	M2-C23	216(1)	214,7(9)	187,1(3)
Sb'-Sb...Sb''	172,60(2)	173,04(2)	168,40(1)	M1-Sb-M2	92,12(3)	91,78(2)	93,84(2)
Sb'-Sb-M1	91,33(3)	90,86(2)	98,34(2)	Sb'-Sb-M2	95,99(3)	95,42(2)	93,41(2)
Sb-M1-C11	108,3(2)	108,2(2)	109,23(7)	Sb-M2-C21	109,9(2)	109,6(2)	109,10(8)
Sb-M1-C12	112,2(2)	111,5(2)	112,34(7)	Sb-M2-C22	112,3(3)	112,2(3)	113,55(8)
Sb-M1-C13	112,4(3)	112,5(2)	110,93(7)	Sb-M2-C23	111,4(3)	111,3(2)	109,57(6)
C11-M1-C12	110,4(5)	109,9(4)	109,9(1)	C21-M2-C22	109,2(4)	109,5(3)	107,4(1)
C12-M1-C13	105,0(4)	106,3(3)	109,1(1)	C22-M2-C23	106,3(4)	106,5(3)	109,1(1)
C13-M1-C11	108,5(5)	108,5(3)	105,1(1)	C23-M2-C21	107,6(5)	107,6(4)	108,0(1)
Mittelwerte:							
Sb-M	279,8	279,7	258,9	M-C	214,2(6)	214,8(4)	187,1(1)
Sb'-Sb-M	94	93	96	Sb-M-C	111(1)	111(1)	111(1)
C-M-C	108(1)	108(1)	108(1)				

Tabelle 5 Charakteristische Torsionswinkel ($^{\circ}$).

Die aufgeführten Parameter wurden unabhängig von der unterschiedlichen Numerierung der Atome und der jeweiligen Orientierung der Moleküle im Kristall so ausgewählt und angeordnet, daß die übereinstimmende Konformation hervortritt. Die mit Apostroph (') gekennzeichneten Atome gehören zur inversen Molekülhälfte; die zugehörige Symmetrieeoperation ist für **4a** und **3** Tab. 6 zu entnehmen, für Modifikation **4b** [5] lautet sie ($-x+1, -y+1, -z+1$). Das Vorzeichen eines Winkels A—B—C—D ist positiv, wenn bei einer Blickrichtung von B nach C die Bindung A—B durch Drehung im Uhrzeigersinn mit der Bindung C—D zur Deckung gebracht wird [22g].

<u>4a</u>	+20 $^{\circ}$ C	-120 $^{\circ}$ C	<u>4b</u>	+20 $^{\circ}$ C	<u>3</u>	-120 $^{\circ}$ C
Sb'-Sb-Sn1-C13	+172	+172	Sb'-Sb-Sn2-C23	+174	Sb'-Sb-Si2-C23	-176
Sb'-Sb-Sn2-C22	-9	-8	Sb'-Sb-Sn1-C11	-8	Sb'-Sb-Si1-C12	+12
Sn2-Sb-Sn1-C13	+76	+77	Sn1-Sb-Sn2-C23	+77	Si1-Sb-Si2-C23	-78
Sn1-Sb-Sn2-C22	+82	+83	Sn2-Sb-Sn1-C11	+83	Si2-Sb-Si1-C12	-82
Sn1-Sb-Sb'-Sn2'	+88	+88	Sn2-Sb-Sb'-Sn1'	+88	Si2-Sb-Sb'-Si1'	-86

Tabelle 6 Charakteristische intra- und intermolekulare Kontaktabstände (pm).

Die Tabelle enthält nur Abstände, die kleiner als die um 20 pm erhöhten Summen der van-der-Waals-Radien sind. Das jeweils erstgenannte Atom gehört zur asymmetrischen Einheit (Tab. 3), die Koordinaten des zweiten werden durch die angegebene Symmetrieeoperation erzeugt. In den Teilen a) und b) sind die Einträge so angeordnet, daß die bei den Verbindungen **4a** und **3** übereinstimmende Konformation bzw. gleichartige Packung innerhalb der Molekülketten erkennbar wird.

a) intramolekular	<u>4a:</u>	+20 °C	-120 °C	<u>3:</u>	-120 °C
x, y, z	Sn1-C23	406	403	Si2-C13	383
	Sn2-C12	415	413	Si1-C22	395
	C12-C22	414	411	C22-C12	395
	C12-C23	395	394	C22-C13	386
	C13-C23	389	389	C23-C13	369
-x, -y+2, -z+2	Sb-Sn1'	406	403	Sb-Si2'	397
	Sb-Sn2'	422	419	Sb-Si1'	414
	Sb-C12'	436	429	Sb-C22'	420
	Sb-C22'	403	399	Sb-C12'	391
	Sn2-C11'	429	426	Si1-C21'	417
	C11-C21'	395	392	C21-C11'	389
	C11-C22'	418	414	C21-C12'	400
b) in den Ketten	<u>4a:</u>	+20 °C	-120 °C	<u>3:</u>	-120 °C
-x+1, -y+2, -z+2	Sb-Sb''	388	381	Sb-Sb''	389
	C13-C21''	403	394	C23-C11''	400
x+1, y, z	C13-C12	394	384	C23-C22	405
	C23-C22	397	389	C13-C12	412
c) van-der-Waals-Radien (pm) [22b]: CH ₃ 200, Sb 220, Si 210, Sn 220					

Abkühlen von +25 auf -269°C um nur 1,2 pm, weil die Ausgangstemperatur bereits sehr weit vom Schmelzpunkt (630,5°C [31a]) entfernt ist. Nach dem Konzept der konstanten Valenzsummen von PAULING [32] wäre zu erwarten, daß auch in Distibanen die bei tieferen Temperaturen verstärkte intermolekulare Sb...Sb-Wechselwirkung eine Schwächung der intramolekularen Sb—Sb-Bindung nach sich zieht. ALCOCK hat aber darauf hingewiesen [33], daß die Ausbildung einer „sekundären“ Bindung nicht notwendigerweise zur Lockerung der am betreffenden Atom gegenüberliegenden „primären“ Bindung führen muß. Tatsächlich beobachtet man bei den Distibanen **3** und **4a** eine wenn auch nur sehr geringfügige Verkürzung der Sb—Sb-Bindung um 0,4 bzw. 1,6 pm. Eine ebenfalls gleichlaufende Änderung von Sb...Sb- und Sb—Sb-Abstand zeigt das Element unter erhöhtem Druck [34]; dort kann allerdings die Wechselbeziehung zwischen den beiden Bindungsparametern von der rein elastischen Kompression nicht separiert werden. Ein Vergleich der bei +20°C bestimmten Parameter des 2,2',5,5'-Tetramethylbistibols, des Tetraphenyldistibans und der beiden unter-

Tabelle 7 Sb—Sb-Abstände im Element sowie in Di- und Cyclostibanen.

In der Tabelle sind sowohl intramolekulare Bindungslängen als auch intermolekulare Kontakt-abstände aufgeführt; gegebenenfalls ist die Temperaturabhängigkeit dieser Parameter angegeben. Sb—Sb-Abstände aus Zintl-Phasen (vgl. auch [23]) und anderen polyanionischen Verbindungen (vgl. auch [24]) haben wir bereits in einer früheren Publikation [25] zusammengestellt

Verbindung	Temp. (°C)	Sb—Sb (pm)	Sb...Sb (pm)	Lit.
∞ Sb ^{a)}	+25	290,8 ^{b)}	335,5 ^{b)}	[27]
	−195	290,3 ^{b)}	334,4 ^{b)}	[27]
	−269	290,2 ^{b)}	334,3 ^{b)}	[27]
[—SbC ₄ H ₂ (—CH ₃) ₂] ^{c)}	+20	283,5(1)	362,5(2)	[8]
Sb ₂ (—CH ₃) ₄	+74 ^{d)}	281,8(4)	—	[4b]
	−21	283,0(1)	370,9(1)	[3]
	−139	283,8(1)	367,8(1)	[3]
	−160	286,2(2)	364,5(2)	[4a]
Sb ₂ [—Sn(CH ₃) ₃] ₄ 4a	+20	288,2(1)	387,9(2)	
	−120	286,58(9)	381,1(1)	
4b	+20	287,6(1)	389,0(1)	[5]
Sb ₂ [—Si(CH ₃) ₃] ₄ 3	+20	286,7(1)	399	[2]
	−120	286,32(4)	389,2(1)	
Sb ₂ (—C ₆ H ₅) ₄	+20	283,7(1)	^{e)}	[28]
	+20	284,4(1)	429	[2]
Sb ₆ (—C ₆ H ₅) ₆ · H ₅ C ₆ CH ₃	+20	283,1(1)	419 ^{f)} g)	[29]
		283,7(1)		
		284,0(1)		
Sb ₆ (—C ₆ H ₅) ₆ · H ₅ C ₄ O ₂	+20	283,6(1)	423 ^{f)} g)	[29, 30]
		283,7(1)		
		283,9(1)		
Sb ₄ [—C(CH ₃) ₃] ₄	−45	281,7(2)	460 ^{g)}	[25]
		281,4(2)		
		281,7(2)		
		282,1(2)		

^{a)} FISCHER, SOSNOWSKA u. SZYMAŃSKI [26] untersuchten die Struktur des elementaren Antimons über den Temperaturbereich von 5 K bis zum Schmelzpunkt; sie geben jedoch nur den jeweiligen Lageparameter, nicht aber die zugehörigen Gitterdaten an. ^{b)} In diesem Abstand befinden sich drei benachbarte Antimonatome. ^{c)} 2,2',5,5'-Tetramethylbistibol. ^{d)} Elektronenbeugungsuntersuchung in der Gasphase. ^{e)} Dieser Wert fehlt in der angegebenen Publikation. ^{f)} Dieser Kontakt tritt pro Molekül zweimal auf. ^{g)} Die intramolekularen, transannularen 1,3-Kontakte sind mit 380 bis 414 pm zum Teil erheblich kürzer.

schiedlichen Solvate des Hexaphenylhexastibinans (Tab. 7) läßt demgegenüber eine bemerkenswerte Konstanz der Sb—Sb-Bindungslänge erkennen, obwohl die intermolekularen Sb...Sb-Kontakte beim Bistibol einerseits mit 362,5 pm sehr kurz, bei den Phenyl-Derivaten andererseits mit Werten um 420 pm verhältnismäßig lang sind²⁾.

²⁾ Auch die Ausbildung koordinativer Bindungen wirkt sich nicht einheitlich auf den Sb—Sb-Abstand von Distibanen aus: In zweikernigen Übergangsmetallkomplexen mit Tetraphenyl-distiban als Brückenligand wurde sowohl eine geringfügige Verkürzung auf 282,6(4) pm [35] als auch eine Verlängerung auf 286,6(1) pm [36] beobachtet (vgl. Tab. 7).

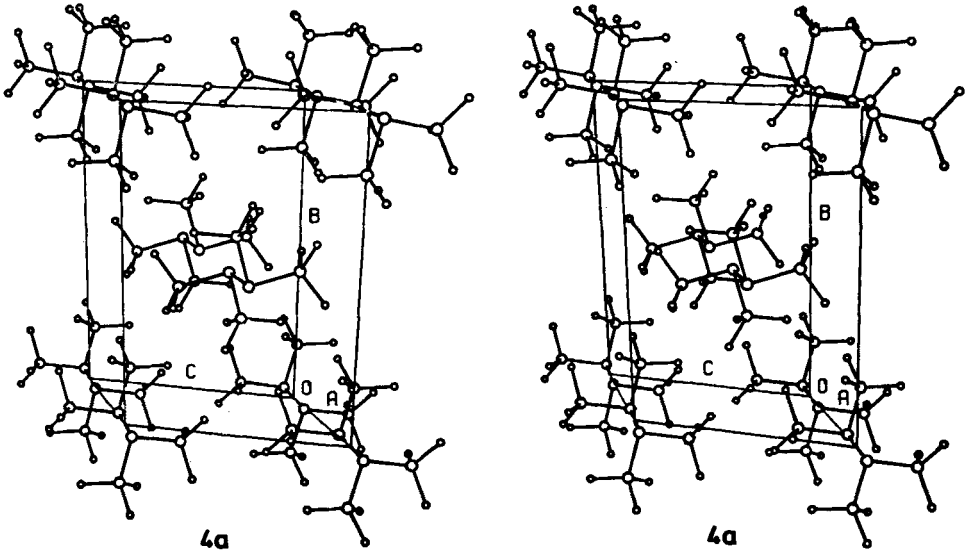
Vor diesem Hintergrund muß die eingangs erwähnte Verlängerung der Sb—Sb-Bindung im Tetramethyldistiban (Tab. 7) erneut diskutiert werden. Die von uns an zwei unterschiedlichen Kristallindividuen zwischen -21°C und -139°C beobachtete Zunahme um $0,8\text{ pm}$ gleicht vom Betrag her beispielsweise der Differenz von $0,7\text{ pm}$, wie sie sich auch aus zwei unabhängigen, bei $+20^{\circ}\text{C}$ durchgeführten Strukturbestimmungen am Tetraphenyldistiban (Tab. 7) ergab, und erscheint somit für sich genommen nicht signifikant. Unseres Erachtens läßt sie sich auch nicht durch die von ASHE u. Mitarb. [4a] beim weiteren Absenken der Temperatur um nur 21°C auf -160°C ermittelte, zusätzliche Verlängerung um $2,4\text{ pm}$ bestätigen; denn sowohl in diesem³⁾ als auch in dem von uns publizierten Strukturmodell (vgl. [1]) treten Unstimmigkeiten auf, die eine experimentelle Überprüfung dringend ratsam erscheinen lassen.

Im Mittel ist die Sb—Sb-Bindung der trimethylsilyl- und trimethylstannyl-substituierten Distibane **3** bzw. **4a** und **4b** ($287,1\text{ pm}$) um knapp 4 pm gegenüber den an organisch substituierten Di- und Cyclostibanen ($283,3\text{ pm}$; vgl. Tab. 7) bestimmten Werten verlängert; zur Bestätigung dieser Tendenz werden gegenwärtig sowohl von uns als auch in den Arbeitskreisen von BREUNIG u. DRÄGER [41] Untersuchungen am Tetrakis(trimethylgermyl)distiban durchgeführt. Die Mittelwerte der an den Modifikationen **4a** und **4b** erstmals bei $+20^{\circ}\text{C}$ ermittelten Sb—Sn-Bindungslängen von $279,8$ bzw. $279,7\text{ pm}$ [5] liegen geringfügig unterhalb der Summe der kovalenten Radien (283 pm [22b]); erwartungsgemäß ist dieser Molekülparameter wie der entsprechende Sb—Si-Abstand von $259,4\text{ pm}$ [2] in Verbindung **3** temperaturunabhängig (Tab. 4). Die mittleren Längen der Sn—C- und Si—C-Bindungen von $214,8(4)$ bzw. $187,1(1)\text{ pm}$ entsprechen den Standardwerten von $214,3 \pm 0,5$ und $186,5 \pm 0,8\text{ pm}$ [22i].

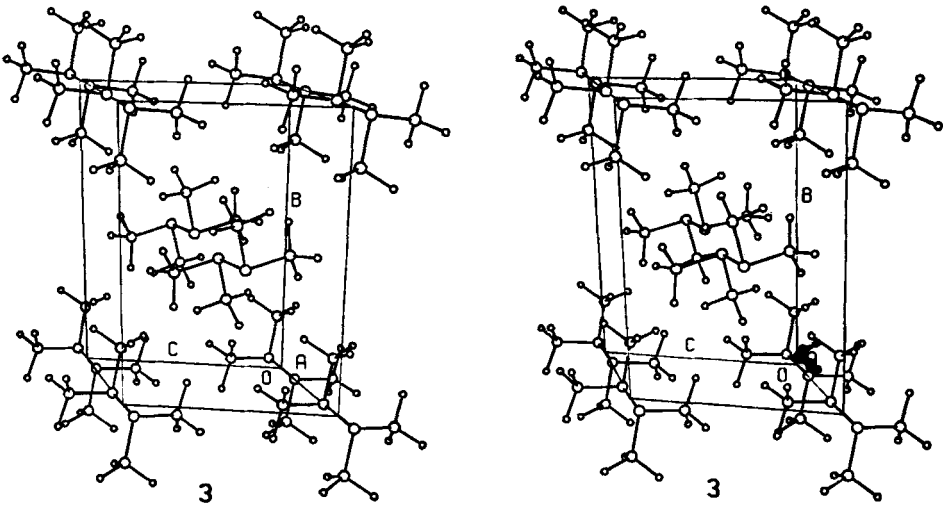
Molekülkonformation und Kristallstrukturen. Die Moleküle des Tetrakis(trimethylsilyl)distibans **3** sowie der beiden Modifikationen **4a** und **4b** des Tetrakis(trimethylstannyl)distibans besitzen weitgehend übereinstimmende Konformationen (Abb. 1, Tab. 5 u. 6a). Kristallographisch bedingt sind sie zentrosymmetrisch; die Substituenten an der homonuklearen Bindung stehen somit antiperiplanar [22g] zueinander. In allen drei Kristallstrukturen ebenfalls übereinstimmend erzeugt die Assoziation der Moleküle zu Ketten entlang [100] weitere Symmetriezentren, so daß am verkürzten Sb...Sb-Kontakt dieselbe Partialkonformation wie an der Sb—Sb-Bindung auftritt (Abb. 2, Tab. 6b). Von den jeweils zwei kristallographisch unabhängigen Trimethylstannyl- bzw. Trimethylsilyl-Gruppen steht eine synperiplanar, die andere synclinal (Abb. 1, Tab. 5). Erwartungsgemäß sind bei der ekliptisch zur Sb—Sb'-Bindung stehenden Sn2—C22- (**4a**), Sn1—C11- (**4b**) oder Si1—C12-Einheit (**3**) die zugehörigen Winkel Sb'—Sb—M und Sb—M—C (M = Sn, Si) auf 96 bis 98° bzw. 112 bis 113° (Tab. 4; für **4b**: [5]) gegenüber den Erwartungswerten von etwas über 90° am Antimon- und 109° am Zinn- oder Siliciumatom aufgeweitet.

Diese weitgehende Übereinstimmung in den Molekülstrukturen erweckt die Vermutung, daß die Kristallstrukturen von **4a**, **4b** und **3** identisch bzw. isotyp

³⁾ Ein unwahrscheinlich kleiner U_{33} -Wert für Sb2 {[4a], ergänzendes Material} deutet auf fehlerhafte Meßdaten hin (vgl. [37]).



a) Tetrakis(trimethylstannyl)distiban **4a** (Typ A)



b) Tetrakis(trimethylsilyl)distiban **3** (Typ B)

Abb. 2 Anordnung der Moleküle in den Elementarzellen.

Wasserstoffatome sind nicht wiedergegeben; die Größen der übrigen Atomsorten wurden willkürlich festgelegt [22 h]. Aufgrund der Isotypie (Tab. 8) der Kristallstrukturen von **3** und **4b** beschreibt b) auch die Molekülpackung der von DRÄGER, BREUNIG u. Mitarb. [5] untersuchten Modifikation **4b** des Tetrakis(trimethylstannyl)distibans.

Tabelle 8 Isotypie- und Homöotypiebeziehungen zwischen den Kristallstrukturen der Distibane **3** und **4** sowie der im Text erläuterten Kugelpackung.

Die Angaben beruhen bei **3** und **4b** auf publizierten Daten [2, 5], bei **4a** auf Werten aus Tab. 1 und 3; sie beziehen sich einheitlich auf +20°C. Zur besseren Übersicht haben wir die Koordinaten mit 10³ multipliziert und entsprechend gerundet. Die Apostrophe (') bei den Atombezeichnungen von **4b** und **4a** deuten an, daß die angewendeten Transformationen jeweils einen Übergang zur inversen Molekülhälfte einschließen.

a) Gitterparameter

	3	4 b	4 a	Kugelpackung
Matrix P ^{a)}	—	$\begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 1 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & \bar{2} \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$	—
Strukturtyp	Typ B	Typ B	Typ A	—
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c ^{b)}
a (pm)	680,6	675,6	674,7	614,1
b (pm)	1672,8	1778,0	1821,8	2005,5
c (pm)	1190,0	1235,1	1228,1	1228,1
β (°)	119,01	119,34	121,58	120
V (10 ⁻³⁰ m ³)	1185	1293	1286	1310
a:b:c	1,14:2,81:2	1,09:2,88:2	1,10:2,97:2	1:(4√2/3 = 3,27):2

b) Atomkoordinaten der Distibane

3				4 b				4 a			
Strukturtyp	B			Strukturtyp	B			Strukturtyp	A		
Matrix	—			Matrix	—P ^{c)}			Matrix	—P ^{c)}		
Translation	—			Translation ^{a)}	(0 / 1/2 / 3/2)			Translation ^{a)}	(--3/2 / 0 / 0)		
Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
Sb	195	993	985	Sb'	205	1001	991	Sb'	293	995	1006
Si1	283	844	1045	Sn1'	317	849	1054	Sn1'	376	847	1073
Si2	-30	967	740	Sn2'	-39	967	739	Sn2'	-10	962	748
C11	542	838	1205	C13'	619	840	1227	C11'	677	839	1259
C12	45	791	1049	C11'	53	786	1064	C13'	92	796	1076
C13	354	793	929	C12'	385	792	921	C12'	418	784	940
C21	-192	1058	658	C21'	-252	1061	646	C21'	-247	1051	654
C22	-234	882	696	C22'	-244	867	705	C23'	-214	865	725
C23	171	946	678	C23'	187	947	663	C22'	173	939	651

c) Atomkoordinaten der Kugelpackung^{d)}

Atom	x/a	y/b	z/c
Sb	333	1000	1083
Sn1	333	750	1083
Sn2	0	1000	750

^{a)} Vgl. [22 j]. ^{b)} Um den Vergleich zu erleichtern, wurde das an sich höhersymmetrische Kugelpackungsmodell monoklin aufgestellt; die Gitterkonstanten wurden so gewählt, daß c mit dem entsprechenden Parameter von **4 a** übereinstimmt. ^{c)} In diesem speziellen Fall gilt $\mathbf{Q} = \mathbf{P}^{-1} = \mathbf{P}$ (vgl. [22j]); das zusätzliche negative Vorzeichen ergibt sich aus dem erforderlichen Übergang zur inversen Molekülhälfte. ^{d)} Vgl. Text und Abb. 5.

sind und daß die auftretenden Abweichungen lediglich von den üblichen Meßfehlern sowie von einer unterschiedlichen Wahl des Koordinatensystems, der asymmetrischen Einheit und der Atomnumerierung herrühren. DRÄGER, BREUNIG u. Mitarb. [5] haben allein aus dem übereinstimmenden Raumgruppentyp und einer ähnlichen Metrik der Elementarzellen die Isomorphie von **3** und **4b** abgeleitet; ein Vergleich (Tab. 8b) der entsprechend transformierten Atomkoordinaten kann aber lediglich die Isotypie bestätigen (zur Terminologie vgl. [38]). Trotz des für beide Kristallstrukturen gleichen Raumgruppentyps $P2_1/c$ läßt sich die Identität der Modifikationen **4a** und **4b** schon anhand des mehr als 40 pm betragenden Unterschieds zwischen den im monoklinen System eindeutig bestimmten Gitterparametern b (Tab. 8a) sicher ausschließen. Auch ist die von uns für **4a** und **3** gewählte Bezifferung der Atome insofern nicht willkürlich, als die entlang der Vorzugsrichtung $[010]$ orientierte Trimethylstannyl- bzw. Trimethylsilyl-Gruppe den Index 1 erhielt (Tab. 3), während die in Richtung $[001]$ weisende an der auf das Elementsymbol folgenden Ziffer 2 zu erkennen ist.

Somit stellen **4a** einerseits und **4b** sowie **3** andererseits zwei unterschiedliche Strukturtypen dar; sie werden im weiteren Verlauf der Diskussion als Typ A und Typ B bezeichnet. Zur Beschreibung ihrer aus Abb. 2 bereits unmittelbar ersichtlichen Verwandtschaft geben wir für Tetrakis(trimethylstannyl)distiban **4** drei Wege an, auf denen man hypothetisch von Typ B zu Typ A gelangen kann.

1. Die vier miteinander verzahnten (Abb. 1, Tab. 6) Trimethylstannyl-Gruppen eines jeden Moleküls vollziehen gleichsinnige Torsionsbewegungen von jeweils etwa 60° um die Sb—Sn-Bindungen (vgl. Abb. 2).

2. Die Molekülketten des Typs B führen jeweils als Einheit eine Rotation von etwa 90° um ihre Längsachse $[100]$ aus. Bezogen auf die in Abb. 2b gewählte Blickrichtung ist dabei der Drehsinn bei der auf $(x/0/0)$ zentrierten Kette entgegen, bei der entlang $(x/1/2/1/2)$ verlaufenden aber mit dem Uhrzeiger zu wählen; eine anschließende Ursprungsverschiebung um $(0/1/2/1/2)$ bringt auch das Koordinatensystem mit dem von Typ A (Abb. 2a) zur Deckung. Diese Beschreibung schließt eine Einordnung der Beziehung zwischen den Strukturtypen als konformative Polymorphie [39] aus.

3. Besonders kleine Änderungen der Atomlagen sind erforderlich, wenn Typ B auf dem in Abb. 3 skizzierten Weg in Typ A übergeht. Die Antimonatome sämtlicher Moleküle rücken dabei auseinander, so daß in den Ketten unter Dehnung der Sb—Sb-Bindungen und Verkürzung der Sb...Sb-Kontakte zunächst eine hypothetische Anordnung mit gleichen homonuklearen Abständen entsteht (Mittel aus den Typen A und B). Eine Fortsetzung der Bewegung darüber hinaus erzeugt dann neue Molekülketten vom Typ A, in denen zwar Bindungen und Kontakte miteinander vertauscht sind, die Trimethylstannyl-Gruppen aber ihre Lage und Orientierung nur geringfügig geändert haben. Zur zeichnerischen Darstellung des hypothetischen Übergangs haben wir das ursprünglich bei **3** verwendete Koor-

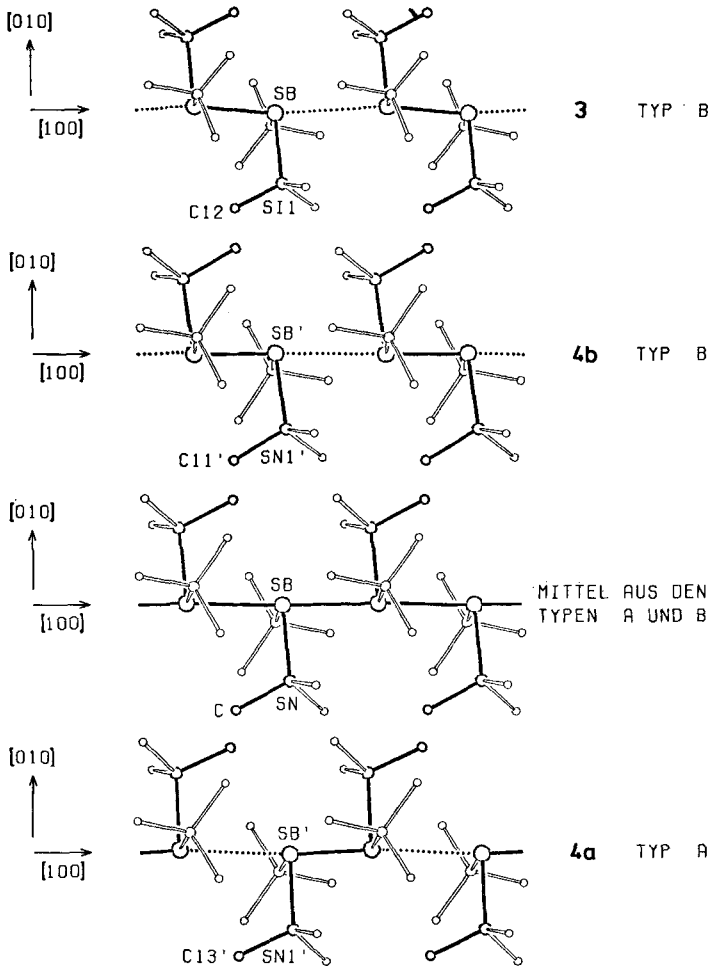


Abb. 3 Hypothetischer Übergang von Typ B zu Typ A.

Den dargestellten Parallelprojektionen $[22h]$ und Koordinatensystemen liegen die in Tab. 8 zusammengestellten, für **4a** und **4b** transformierten Strukturdaten zugrunde; bezogen auf diese einheitliche Aufstellung sind jeweils die Ausschnitte $(-0,5 \leq x \leq 1,5)$ aus den auf $(x/1/1)$ zentrierten Molekülketten wiedergegeben. Den im Text beschriebenen Übergang veranschaulicht ein als Mittel aus den Typen A und B bezeichnetes Strukturmodell, das auf den arithmetisch gemittelten Gitter- und Lageparametern der Modifikationen **4a** und **4b** beruht. Zur besseren Übersicht heben Strichverstärkungen die annähernd in der Projektionsebene liegenden, charakteristischen Fragmente C—M—Sb—Sb—M—C (M = Si, Sn) hervor.

Ein solches Koordinatensystem nicht nur auf die hierzu isotype Kristallstruktur **4b**, sondern in geeigneter Weise (Tab. 8) auch auf das Polymorphe **4a** übertragen. In dieser einheitlichen Aufstellung ist nun ein unmittelbarer Vergleich von Gitter- und Lageparametern der Typen A und B und damit eine Klassifizierung der Verwandtschaft als parametrische Homöotypie [38] möglich. Um den Zusammenhang für die

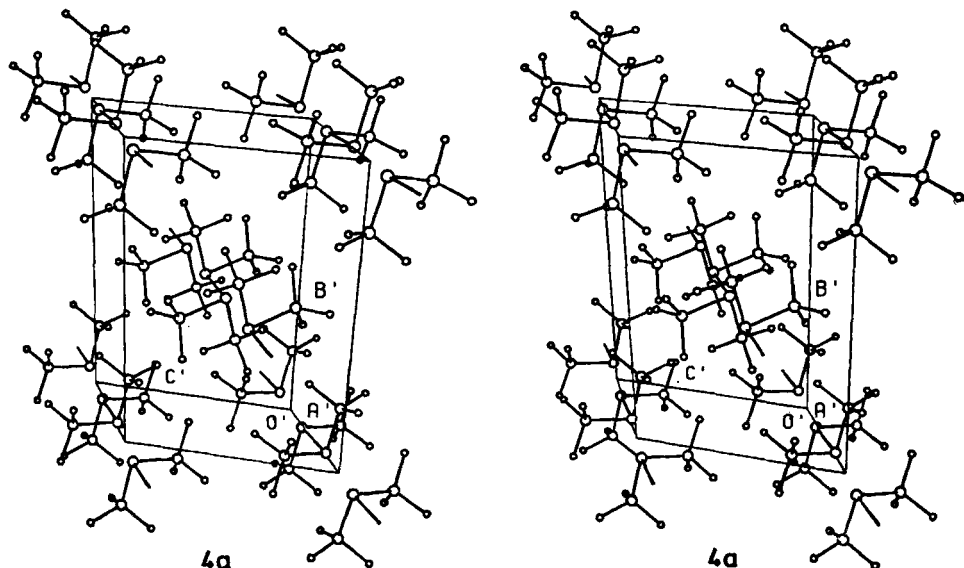


Abb. 4 Strukturtyp A in veränderter Aufstellung.

Die Abbildung [22 h] zeigt die Kristallstruktur **4a** des Tetrakis(trimethylstannyl)distibans in einer Aufstellung, wie sie sich nach dem formalen Übergang aus Typ B (**4b**) entsprechend Abb. 3 ergibt; ihr liegen die in Tab. 8 aufgeführten, transformierten Zell- und Lageparameter zugrunde.

Elementarzellen zu veranschaulichen, haben wir in Abb. 4 die Kristallstruktur **4a** (Typ A) in der entsprechend Tab. 8 transformierten Aufstellung wiedergegeben; zum Vergleich mit Typ B ist Abb. 2 b heranzuziehen.

Zusammenfassend ist die Verwandtschaft zwischen den Kristallstrukturen A und B je nach Wahl des Überganges unterschiedlich zu beurteilen: Die zwei zuerst genannten Varianten gehen davon aus, daß in beiden Typen die Packung der Moleküle dann übereinstimmt, wenn die Trimethylstannyl-Gruppen als kugelförmig angesehen werden. Der Unterschied betrifft entweder die konformative Ausrichtung kristallographisch analoger Substituenten (Weg 1) oder aber die Orientierung konformativ übereinstimmender Molekülketten im Kristall (Weg 2). Die dritte Variante zieht in Betracht, daß die Trimethylstannyl- bzw. Trimethylsilyl-Gruppen für sich allein genommen in beiden Strukturtypen gleichartig gepackt sind. Der Unterschied besteht dann lediglich in einer Vertauschung der kürzeren Sb—Sb- und der längeren Sb...Sb-Abstände innerhalb der in diese Matrix eingebetteten, linearen Ketten von Sb₂-Hanteln (Abb. 4 u. 2 b).

Die Packung der Trimethylstannyl-Gruppen als bestimmendes Strukturelement leitet sich von einer hexagonal dichtesten Kugelpackung der Stapelfolge ABAC... ab (Abb. 5); nur innerhalb der mit A bezeichneten Schichten sind die Dreieckslücken zur Hälfte mit Antimonatomen besetzt. Dabei werden die entlang [100] laufenden Scharen von benachbarten Lücken entweder vollzählig gefüllt oder bleiben gänzlich leer; bei einem Paar mittelbar aufeinanderfolgender, d. h. durch B oder C getrennter Schichten der Sorte A sind die Scharen gefüllter und leerer Dreieckslücken jeweils um

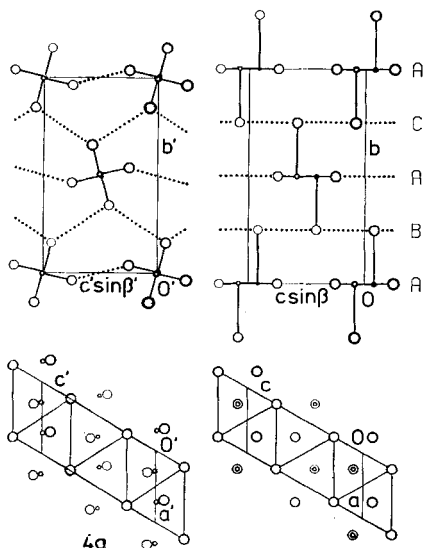


Abb. 5 Anordnung der Trimethylstannyl-Gruppen im Sinne einer dichtesten Kugelpackung. Die Kristallstruktur **4a** (links) und das im Text näher erläuterte, idealisierte Kugelpackungsmodell (rechts) werden als Parallelprojektionen $[22h]$ entlang $[\bar{1}00]$ (oben) sowie $[0\bar{1}0]$ (unten) wiedergegeben; diesen liegt die Aufstellung von Abb. 4 in Verbindung mit den Angaben von Tab. 8 zugrunde. Zinnatome als Vertreter der Trimethylstannyl-Gruppen sind als große, Antimonatome als kleine Kreise dargestellt. Ihre durch variable Strichstärke angedeutete Höhe über der jeweiligen Projektionsebene ergibt sich aus einem Vergleich der genau übereinander angeordneten Ansichten. Dabei ist aber zu beachten, daß einige Atome von davor liegenden verdeckt werden. Im oberen Bildteil deuten punktierte Linien die mit ABAC... bezeichneten hexagonalen Kugelschichten an, während die Moleküle durch Bindungsstäbe hervorgehoben werden. Im unteren Bildteil sind die Kugeln einer Schicht A durch das hexagonale Netz verbunden; die Zuordnung der übrigen Kugeln zu den Schichten B und C ist durch Vergleich mit der oberen Projektion möglich.

$c/2$ versetzt. Das Zusammenrücken der Einzelbausteine zu Molekülen beim Übergang von der idealisierten zur realen Struktur bewirkt besonders große Änderungen in der x - und z -Koordinate des Antimon- sowie im y -Wert des Zinnatoms Sn1 (Tab. 8b). In der Folge tritt eine starke Wellung der nicht mit Antimonatomen besetzten Schichten B und C ein, während die hexagonale Symmetrie der Projektion entlang $[010]$ nur wenig gestört wird.

Präparativer Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter einer Atmosphäre von nachgereinigtem (BTS-Katalysator [40], Phosphor(V)-oxid)Argon durchgeführt; die verwendeten Lösungsmittel wurden zunächst entweder (Ether) mit Natrium in Gegenwart von Benzophenon oder (Kohlenwasserstoffe) mit Natriumdraht vorgetrocknet, dann über Lithiumalanat destilliert und anschließend mit Argon gesättigt. Bei den NMR-Spektren stehen positive δ -Werte für Tieffeldverschiebungen.

Benzylbis(trimethylsilyl)stiban **1**

Darstellung. Zu 6,33 g (50,0 mmol) Benzylchlorid in 100 ml *n*-Pentan tropft man bei -30°C unter Rühren eine Lösung von 22,62 g (50,0 mmol) Lithium-bis(trimethylsilyl)antimonid \cdot 2,46 THF (Ermittlung des Ethergehaltes ^1H -NMR-spektroskopisch) in 150 ml des gleichen Solvens. Nach Aufwärmen auf Zimmertemperatur bleibt der Ansatz noch 12 h stehen, dann wird in der üblichen Weise aufgearbeitet. Ausbeute 14,01 g (39,0 mmol); 78%.

Charakterisierung. Sdp. $74^{\circ}\text{C}/1 \times 10^{-3}$ Torr; farblose, oxydations-, hydrolyse- und lichtempfindliche Flüssigkeit.

NMR-Spektren. ^1H (Meßfr. 60 MHz; ohne L.M.; int. Stand. TMS): H_5C_6 $\delta = 7,06$ (Multiplett); H_2C $\delta = 3,02$; $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$ $\delta = 0,20$ ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Meßfr. 20 MHz; L.M. und int. Stand. d_6 -Benzol, $\delta = 128,0$ ppm): H_5C_6 (ohne Zuordnung) $\delta = 144,6$; 128,7; 128,2; 124,6; CH_2 $\delta = 6,3$; $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$ $\delta = 2,8$ ppm.

Benzylbis(trimethylstanny)stiban 2

Darstellung. Zu einer Lösung von 8,98 g (25,0 mmol) Benzylbis(trimethylsilyl)stiban **1** in 20 ml DME tropft man bei Zimmertemperatur 9,96 g (50,0 mmol) Chlortrimethylstannan in 20 ml des gleichen Solvens; eine schwache Gelbfärbung zeigt den sofortigen Reaktionsbeginn an. Nach etwa 4 h werden alle bei $+20^{\circ}\text{C}$ flüchtigen Komponenten im Vakuum abdestilliert. Da sich das Stiban **2** ab etwa $+70^{\circ}\text{C}$ thermisch zersetzt, kann es über eine Vakuumdestillation nicht weiter gereinigt werden. Rohausbeute 9,73 g (18,0 mmol); 72%.

Das bereits jetzt in geringen Mengen vorhandene, ^1H -NMR-spektroskopisch nachweisbare Tetrakis(trimethylstanny)distiban **4** kristallisiert bei -10°C aus und kann gegebenenfalls abgetrennt werden.

Charakterisierung. Schwach gelbe, oxydations-, hydrolyse- und lichtempfindliche Flüssigkeit.

Molmasse, kryoskopisch in Benzol: $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{SbSn}_2$; ber. 540,5; gem. 519.

NMR-Spektren. ^1H (Meßfr. 400 MHz; L.M. d_3 -Acetonitril; ext. Stand. TMS): H_5C_6 $\delta = 6,83$ bis 7,15; H_2C $\delta = 3,17$; $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Sn}$ $\delta = 0,30$ ppm; $^2\text{J}_{\text{H}^{117}\text{Sn}} = 48,2$; $^2\text{J}_{\text{H}^{119}\text{Sn}} = 50,5$ Hz. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Meßfr. 20 MHz; L.M. und int. Stand. d_6 -Benzol): H_5C_6 (ohne Zuordnung) $\delta = 145,3$; 128,9; 127,5; 124,8; CH_2 $\delta = 4,8$ ppm; $^2\text{J}_{\text{C-Sn}} = 20,4$ Hz (^{117}Sn - und ^{119}Sn -Satelliten nicht aufgelöst); $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Sn}$ $\delta = -6,3$ ppm; $^1\text{J}_{\text{C}^{117}\text{Sn}} = 238,7$; $^1\text{J}_{\text{C}^{119}\text{Sn}} = 249,3$ Hz. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (Meßfr. 37,3 MHz; L. M. d_6 -Benzol; ext. Stand. Tetramethylstannan): $\delta = -78,3$ ppm.

Tetrakis(trimethylstanny)distiban 4

Darstellung. Eine Lösung von 2,48 g (4,59 mmol) Benzylbis(trimethylstanny)stiban **2** in 20 ml DME setzt man bei Zimmertemperatur eine Woche lang dem diffusen Tageslicht aus; dabei fällt Tetrakis(trimethylstanny)distiban **4** in roten Nadeln an. Aus der überstehenden, farblosen Lösung kann das gleichfalls gebildete 1,2-Diphenylethan isoliert und über seinen Schmelzpunkt [31b] sowie sein ^1H -NMR-Spektrum [31c] identifiziert werden. Ausbeute an **4** 1,70 g (1,89 mmol); 82%.

Charakterisierung. Zersp.: $+143^{\circ}\text{C}$ (Lit. $+93^{\circ}\text{C}$ [12]); rote, zu Büscheln verwachsene, oxydations- und hydrolyseempfindliche Nadeln.

NMR-Spektren. ^1H (Meßfr. 400 MHz; L.M. d_6 -Benzol; int. Stand. TMS): $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Sn}$ $\delta = 0,49$ ppm (Lit. 0,47 ppm [12]); $^2\text{J}_{\text{H}^{117}\text{Sn}} = 48,0$; $^2\text{J}_{\text{H}^{119}\text{Sn}} = 50,3$ Hz. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Meßfr. 100,6 MHz; L.M. und int. Stand. d_6 -Benzol): $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Sn}$ $\delta = -4,0$ ppm; $^1\text{J}_{\text{C}^{117}\text{Sn}} = 245,8$; $^1\text{J}_{\text{C}^{119}\text{Sn}} = 257,6$ Hz.

Charakteristische Banden aus dem IR-Spektrum (Nujol-Verreibung zwischen CsI-Platten): $\nu(\text{CH}_3)$ 760; $\nu_{\text{as/s}}(\text{SnC}_3)$ 520; 505 cm^{-1} (Lit. 765; 516; 499 cm^{-1} [12]).

Raman-Spektrum (Coderg Spektrometer PH0; Anregung durch die rote Linie des Krypton-Lasers bei 647,1 nm; feinkristalliner Feststoff): 1176 vw; 515 w; 504 w, 323 w, 210 vw; 179 m; 161 vs; 108 m; 81 w; 50 m; 32 m cm^{-1} (s. Text).

Umsetzung von Tetrakis(trimethylsilyl)distiban **3** mit Chlortrimethylstannan. Eine Lösung von 1,22 g (2,28 mmol) Tetrakis(trimethylsilyl)distiban **3** in 10 ml DME wird bei Zimmertemperatur mit 2,12 g (10,64 mmol; 17% Überschuß) Chlortrimethylstannan im gleichen Solvens versetzt und der Ansatz einige Zeit gerührt. Nach etwa 20 min beginnen rote Kristalle auszufallen, nach 8 h kann in der überstehenden Lösung das Edukt **3** ^1H -NMR-spektroskopisch nicht mehr

nachgewiesen werden. Der Festkörper wird abgetrennt und seine Lösung in d_6 -Benzol ^1H - sowie $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Nach Aussage der Spektren liegt ein Gemisch unterschiedlich substituierter Distibane vor; diese Umsetzung ist demnach zur Darstellung von Verbindung 4 nicht geeignet.

Die Berechnungen wurden an den Anlagen Control Data CDC 6600/CYBER 174 des Rechenzentrums der Universität Stuttgart durchgeführt. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung sowie der Bayer AG und der BASF AG für Chemikalienspenden. Herr Priv.-Doz. Dr. H. J. BREUNIG, Universität Bremen, leitete uns freundlicherweise vorab ein Manuskript seiner Publikation [5] zu.

Literatur

- [1] IV. Mitteilung: MUNDT, O.; RIFFEL, H.; BECKER, G.; SIMON, A.: *Z. Naturforsch.* **B 43** (1988) 952.
- [2] BECKER, G.; FREUDENBLUM, H.; WITTHAUER, C.: *Z. anorg. allg. Chem.* **492** (1982) 37.
- [3] MUNDT, O.; RIFFEL, H.; BECKER, G.; SIMON, A.: *Z. Naturforsch.* **B 39** (1984) 317.
- [4] a) ASHE, A. J., III; LUDWIG, E. G., Jr.; OLEKSYSZYN, J.; HUFFMAN, J. C.: *Organometallics* **3** (1984) 337; b) CSÁSZÁR, A. G.; HEDBERG, L.; HEDBERG, K.; LUDWIG, E. G., Jr.; ASHE, A. J., III: *Organometallics* **5** (1986) 2257.
- [5] ROLLER, S.; DRÄGER, M.; BREUNIG, H. J.; ATEs, M.; GÜLEC, S.: *J. Organomet. Chem.* **329** (1987) 319.
- [6] Übersichten: WIEBER, M.: *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, 8. Aufl., Sb Organoantimony Compounds, Part 2, Berlin: Springer, 1981, S. 74–80; ASHE, A. J., III: *Adv. Organomet. Chem.*, im Druck; vgl. auch [2].
- [7] BÜRGER, H.; EUJEN, R.; BECKER, G.; MUNDT, O.; WESTERHAUSEN, M.; WITTHAUER, C.: *J. Mol. Struct.* **98** (1983) 265.
- [8] ASHE, A. J., III; BUTLER, W.; DIEPHOUSE, T. R.: *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 207.
- [9] HUGHBANKS, T.; HOFFMANN, R.; WHANGBO, M.-H.; STEWART, K. R.; EISENSTEIN, O.; CANADALL, E.: *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 3876; ASHE, A. J., III; KAUSCH, C. M.; EISENSTEIN, O.: *Organometallics* **6** (1987) 1185.
- [10] BREUNIG, H. J.; BREUNIG-LYRITL, V.: *Z. Naturforsch.* **B 34** (1979) 926; BREUNIG, H. J.; SEVERENGIZ, T.: *Z. Naturforsch.* **B 37** (1982) 395.
- [11] BREUNIG, H. J.: *Z. Naturforsch.* **B 33** (1978) 244.
- [12] BREUNIG, H. J.: *Z. Naturforsch.* **B 33** (1978) 990; **B 39** (1984) 111.
- [13] WITTIG, G.; HARBORTH, G.: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **77–79** (1944–1946) 306.
- [14] ISSLEIB, K.; MÜLLER, D.-W.: *Chem. Ber.* **92** (1959) 3175.
- [15] SCHUMANN, H.; RÖSCH, L.; SCHMIDT-FRITSCHLE, W.: *Chemiker-Ztg.* **101** (1977) 156; *J. Organomet. Chem.* **140** (1977) C21.
- [16] BECKER, G.; GUTEKUNST, G.; WESSELY, H.-J.: *Z. anorg. allg. Chem.* **462** (1980) 113; BECKER, G.; GUTEKUNST, G.; WITTHAUER, C.: *Z. anorg. allg. Chem.* **486** (1982) 90.
- [17] a) BECKER, G.; RÖSSLER, M.: *Z. Naturforsch.* **B 37** (1982) 91; b) MUNDT, O.; BECKER, G.; RÖSSLER, M.; WITTHAUER, C.: *Z. anorg. allg. Chem.* **506** (1983) 42.
- [18] BECKER, G.; FREUDENBLUM, H.; MEISER, M.; RÖSSLER, M.; WESSELY, A.: unveröffentlicht.
- [19] BECKER, G.; MÜNCH, A.; WITTHAUER, C.: *Z. anorg. allg. Chem.* **492** (1982) 15.
- [20] BREUNIG, H. J.; BREUNIG-LYRITL, V.; FICHTNER, W.: *Z. anorg. allg. Chem.* **487** (1982) 111.
- [21] FONTAL, B.; SPIRO, T. G.: *Inorg. Chem.* **10** (1971) 9.
- [22] a) KITAIGORODSKII, A. I.: *Organic Chemical Crystallography*, New York: Consultants Bureau, 1961, S. 5–17, S. 106–109; b) HUEEY, J. E.: *Inorganic Chemistry*, 2. Aufl., New York: Harper and Row, 1978, S. 232f.; COTTON, F. A.; WILKINSON, G.: *Anorganische Chemie*, 2. Aufl., Weinheim: Verlag Chemie, 1970, S. 107; c) STEWART, J. M. (Hrsg.): *The X-ray System of Crystallographic Programs*, University of Maryland: Computer Science Center, 1976;

- d) **IBERS, J. A.; HAMILTON, W. C.** (Hrsg.): *International Tables for X-ray Crystallography*, Bd. 4, Birmingham: The Kynoch Press, 1974, S. 47; e) **HAMILTON, W. C.**: *Acta Crystallogr.* **12** (1959) 609; f) **STOUT, G. H.; JENSEN, L. H.**: *X-ray Structure Determination*, New York; Macmillan, 1968, S. 423; g) **KLYNE, W.; PRELOG, V.**: *Experientia* **16** (1960) 521; h) **JOHNSON, C.-K.**: *ORTEP*, Report ORNL-3794, Oak Ridge (Tennessee): Oak Ridge National Laboratory, 1965; i) **MACGILLAVRY, C. H.; RIECK, G. D.** (Hrsg.): *International Tables for X-ray Crystallography*, Bd. 3, Birmingham: The Kynoch Press, 1962, S. 275; j) **HAHN, T.** (Hrsg.): *International Tables for Crystallography*, 2. Aufl., Bd. A Space Group Symmetry, Dordrecht (NL): Reidel Publ. Comp., 1984, S. 69–79.
- [23] Übersicht: **SCHÄFER, H.; EISENMANN, B.**: *Rev. Inorg. Chem.* **3** (1981) 29.
- [24] **CRITCHLOW, S. C.; CORBETT, J. D.**: *Inorg. Chem.* **23** (1984) 770; **BARTLETT, R. A.; RASIKA DIAS, H. V.; HOPE, H.; MURRAY, B. D.; OLMSTEAD, M. M.; POWER, P. P.**: *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 6921.
- [25] **MUNDT, O.; BECKER, G.; WESSELY, H.-J.; BREUNIG, H. J.; KISCHKEL, H.**: *Z. anorg. allg. Chem.* **486** (1982) 70.
- [26] **FISCHER, P.; SOSNOWSKA, I.; SZYMAŃSKI, M.**: *J. Phys. C: Solid State Phys.* **11** (1978) 1043.
- [27] **BARRETT, C. S.; CUCKA, P.; HAEFNER, K.**: *Acta Crystallogr.* **16** (1963) 451.
- [28] **VON DEUTEN, K.; REHDER, D.**: *Crystal Struct. Commun.* **9** (1980) 167.
- [29] **BREUNIG, H. J.; SOLTANI-NESHAN, A.; HÄBERLE, K.; DRÄGER, M.**: *Z. Naturforsch.* **B 41** (1986) 327.
- [30] **BREUNIG, H. J.; HÄBERLE, K.; DRÄGER, M.; SEVERENGIZ, T.**: *Angew. Chem.* **97** (1985) 62.
- [31] a) **WEAST, R. C.** (Hrsg.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 66. Aufl., Boca Raton (Florida): CRC Press, 1985–86 S. B-73; b) *ibid.*, S. C-265; c) **SIMONS, W. W.** (Hrsg.): *The Sadtler Handbook of Proton NMR Spectra*, Philadelphia u. London: Sadtler u. Heyden, 1978, S. 80.
- [32] **PAULING, L.**: *J. Am. Chem. Soc.* **51** (1929) 1010; **69** (1947) 542; vgl. auch **BÜRGI, H.-B.**: *Angew. Chem.* **87** (1975) 461; **ALLMANN, R.**: *Monatsh. Chem.* **106** (1975) 779; **BROWN, I. D.**: *Acta Crystallogr.* **B 33** (1977) 1305.
- [33] **ALCOCK, N. W.**: *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **15** (1972) 1.
- [34] **SCHIFERL, D.; CROMER, D. T.; JAMIESON, J. C.**: *Acta Crystallogr.* **B 37** (1981) 807.
- [35] **BERNAL, I.; KOPP, J. D.; CALDERAZZO, F.; POLI, R.; VITALI, D.**: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1945.
- [36] **VON SEYERL, J.; HUTTNER, G.**: *Crystal Struct. Commun.* **9** (1980) 1099.
- [37] **JONES, P. G.**: *Chem. Soc. Rev.* **13** (1984) 157.
- [38] **LAVES, F.**: *Die Chemie* **57** (1944) 30; *Z. Kristallogr.* **151** (1980) 21.
- [39] **BAR, I.; BERNSTEIN, J.**: *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 243 und vorausgehende Arbeiten.
- [40] **SCHÜTZE, M.**: *Angew. Chem.* **70** (1958) 697.
- [41] **BREUNIG, H. J.; ATEs, M.**: Vortrag B 24, Chemiedozenten-Tagung 1988, Mainz, 13. bis 16. 3. 1988.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Mai 1988.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. GERD BECKER, Dr. MONIKA MEISER, Dr. OTTO MUNDT und Prof. Dr. JOHANN WEIDLLEIN, Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ., Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80