

Element–Element-Bindungen. VII [1, 2]**Intermolekulare Wechselwirkungen bei Dihalogen(phenyl)stibanen**

O. Mundt, G. Becker*, H. Stadelmann und H. Thurn

Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

Bei der Redaktion eingegangen am 30. März 1992.

Inhaltsübersicht. Dichlor(phenyl)stiban (1) kann in Übereinstimmung mit Literaturangaben aus der Metathese-reaktion zwischen Antimon(III)-chlorid und Triphenylstiban in quantitativer Ausbeute erhalten werden; durch Halogen-Austausch mit Phosphor(III)-bromid bzw. Natriumiodid wird es in das Dibrom- (2) oder Diiod-Derivat 3 überführt. Nach den Ergebnissen von Röntgenstrukturanalysen bei $-120 \pm 3^\circ\text{C}$ ($R = 0,044/0,041/0,024$) kristallisieren die drei Verbindungen isotyp in der triklinen

Raumgruppe $P\bar{1}$; die Moleküle sind zweidimensional über je eine mäßig exzentrische $\eta^3\text{-Sb}\cdots\text{Aren}$ -Wechselwirkung und je zwei $\text{Sb}\cdots\text{Halogen}$ -Kontakte vernetzt. Denkt man sich den Phenyl-Liganden durch seinen Schwerpunkt ersetzt, so ist das Antimonatom verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die Kristallstruktur läßt sich als Variante (Hettotyp) des Bismut(III)-iodid-Typs beschreiben.

Element–Element Bonds. VII. Intermolecular Interactions in Dihalogen(phenyl)stibanes

Abstract. In keeping with the literature dichloro(phenyl)stibane (1) may be obtained in a quantitative yield via a metathesis reaction between antimony(III) chloride and triphenylstibane; the dibromo (2) and diiodo (3) derivatives are synthesized by halogen exchange with phosphorus(III) bromide or sodium iodide, respectively. X-ray structure determinations at $-120 \pm 3^\circ\text{C}$ ($R = 0.044/0.041/0.024$) show the series of compounds to crystallize isotypically in the triclinic space group $P\bar{1}$. The molecules are associated two-dimensionally by a

moderately excentric $\eta^3\text{-Sb}\cdots\text{arene}$ interaction and two $\text{Sb}\cdots\text{halogen}$ contacts each. Provided that the phenyl ligand is being substituted by its centre, the coordination geometry of the antimony atom may be described as a distorted octahedron. The crystal structure represents a variant (hettotype) of the bismuth(III) iodide type.

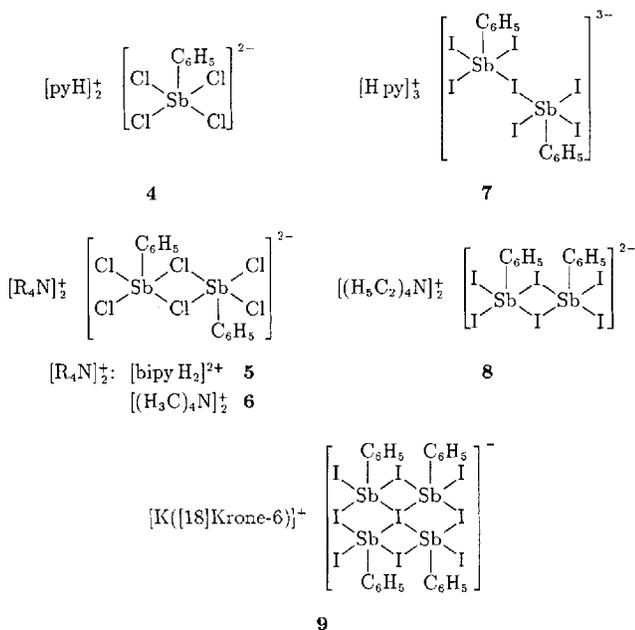
Key words: Dichloro(phenyl)stibane; dibromo(phenyl)stibane; diiodo(phenyl)stibane; crystal structure; intermolecular interactions; structural relations

Einleitung

Im Rahmen unserer präparativ auf die Darstellung der Alkyl- und Arylbis(trimethylsilyl)stibane ausgerichteten Untersuchungen beobachteten wir eine verhältnismäßig geringe Löslichkeit des Dichlor- (1) bzw. des Dibrom(phenyl)stibans (2) in unpolaren Solventien und deuteten dies als Hinweis auf eine Assoziation im Festkörper. Da die Moleküle Dihalogenstibyl- und Phenylgruppen in sich vereinen, sollten sie nicht nur in klassi-

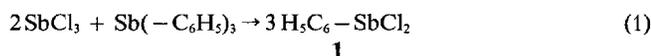
scher Weise über Halogenbrücken (Übersichten: [3, 4, 5]), sondern auch in der gegenwärtig stärker beachteten Art der *Menshutkin*-Komplexe ([6, 7, 8] und vorausgehende Arbeiten; [9]) über Antimon-Aren-Kontakte miteinander in Wechselwirkung treten können. Um die intermolekularen Bindungen eingehend zu charakterisieren und den Einfluß des Halogens zu verfolgen, führten wir an der homologen Reihe der Dihalogen(phenyl)stibane — zunächst unter Ausschluß des Difluor-Derivates — Röntgenstrukturanalysen durch.

Die Kristallstrukturen des Fluor- und des Chlordiphenylstibans wurden bereits von *Bone* und *Sowerby* [10] bzw. von uns [11] bestimmt. Dihalogen(phenyl)stiban-Moleküle treten auch als Bestandteile ein- und mehrkerniger Anionen in den Festkörperstrukturen von Bis(pyridinium)-[tetrachloro(phenyl)antimonat(III)] (4) [12], $1H^+, 1'H^+-2,2'$ -Bipyridinium-di- μ -chloro-bis[dichloro(phenyl)antimonat(III)] (5) [13], Bis(tetramethylammonium)-di- μ -chloro-bis[dichloro(phenyl)antimonat(III)] (6) [12], Tris(pyridinium)- μ -iodo-bis[triiodo(phenyl)antimonat(III)] (7) [14], Bis(tetraethylammonium)-di- μ -iodo-bis[diiodo(phenyl)antimonat(III)] (8) [14] und [18]Krone-6-kalium- μ^4 -iodo-tetrakis[diiodo(phenyl)antimonat(III)] (9) [15] auf; die angeführten Verbindungen sind jedoch frei von nicht-klassischen Antimon-Aren-Wechselwirkungen.



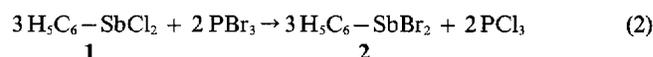
Synthesen

Nach einem Patent aus dem Jahre 1965 [16] reagieren Antimon(III)-chlorid und Triphenylstiban bei einem Molverhältnis von 2 : 1 in siedendem Dichlormethan unter Chlor-Phenyl-Austausch zum Dichlor(phenyl)stiban (1) (Gl. (1)). Obwohl *Sowerby* und Mitarb. diese Methode als nicht reproduzierbar beschrieben [17] und deshalb die Metathese ohne Lösungsmittel durchführten, konnten wir die gesuchte Verbindung in Anlehnung an eine Vorschrift von *Wieber* und Mitarb. [18] nach Einengen und Abkühlen eines Ansatzes in Diethylether mit annähernd quantitativer Ausbeute kristallin erhalten. Voraussetzung hierfür sind unserer Erfahrung nach reine Edukte: Triphenylstiban muß zuvor frisch dargestellt und Antimon(III)-chlorid sorgfältig destilliert werden.

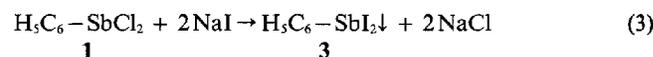


Aus dem nun bequem zugänglichen Dichlor-Derivat 1 haben wir die homologe Dibrom- (2) bzw. Diiod-Verbindung 3 über Halogenaustausch-Reaktionen synthetisiert.

In Analogie zur Darstellung von Dibrom(aryl)phosphanen nach *Hinke* und *Kuchen* [19] wurde Dichlor(phenyl)stiban mit Phosphor(III)-bromid umgesetzt (Gl. (2)). Gebildetes bzw. überschüssiges Phosphor(III)-halogenid kann durch Abdestillieren im Vakuum leicht vom Ansatz abgetrennt werden; Umkristallisieren des teilweise festen Rückstandes aus Dichlormethan führt zu farblosen Kristallen des Dibrom(phenyl)stibans (2). Eine Destillation der flüchtigen Reaktanden bei Normaldruck entsprechend der zitierten Vorschrift sollte aber unterbleiben, da sich das Stiban unter diesen Bedingungen thermisch vollständig zersetzt.



Diiod(phenyl)stiban (3) gewinnt man in Abwandlung einer Vorschrift von *Schmidt* [20] ähnlich leicht durch Reaktion des Dichlor-Derivates 1 mit Natriumiodid in konzentrierter Salzsäure (Gl. (3)). Das gebildete Stiban 3 ist in diesem System praktisch unlöslich; es wird abgetrennt und aus *n*-Pentan umkristallisiert.



Kristalldaten, Meßtechnik und Strukturbestimmung

Zur Züchtung von Einkristallen wurden die Rohprodukte im Vakuum sorgfältig von flüchtigen Verunreinigungen befreit, in Dichlormethan (1, 2) bzw. *n*-Pentan (3) gelöst und schrittweise über jeweils mehrere Tage hinweg von +25 °C über 0 °C und -25 °C auf schließlich -60 °C abgekühlt. Man erhält Dichlor(phenyl)stiban (1) in Form farbloser Plättchen, während das Dibrom- (2) und das Diiod-Derivat 3 in farblosen bzw. gelben Stäbchen kristallisieren.

Weissenberg-Äquiklinations- und Buerger-Präzessionsaufnahmen an Kristallen dieser drei Verbindungen führten übereinstimmend auf eine trikline Symmetrie; die Entscheidung zugunsten der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ fiel im späteren Verlauf der Verfeinerungen. Die Kristalldaten sind in Tab. 1, Einzelheiten zu den Messungen und Strukturbestimmungen in Tab. 2 zusammengestellt. Die Anwendung statistischer Methoden mit Hilfe des Programmsystems MULTAN [24] lieferte für Verbindung 1 einen Strukturvorschlag, der sich als zutreffend für die gesamte Reihe erwies und so ihre bereits aus Filmaufnahmen abgeleitete Isotypie bestätigte.

Tab. 3 enthält die Orts- und Auslenkungsparameter sämtlicher Atome. Die Lagen der Wasserstoffatome haben wir für eine idealisierte Geometrie berechnet (1) bzw. den bei Gütefaktoren R von 0,042 und 0,026 gerechneten Differenz-Fouriersynthesen entnommen (2, 3); nur bei Verbindung 2 konnten sie verfeinert werden. Für die abschließenden Berechnungen ordneten wir jedem Wasserstoffatom das Eineinhalbfache vom isotropen Verschiebungsparameter des zugehörigen Kohlenstoffatoms zu und hielten diesen Wert invariant.

Tabelle 1 Kristalldaten

Aufgrund der Isotypiebeziehung zwischen den Dihalogen(phenyl)stibanen wurde für das Diiod-Derivat **3** eine vom Standard abweichende Aufstellung gewählt. Die angegebenen Gitterparameter beruhen auf den 2θ -Werten von $16/24/20$ Reflexen ($44^\circ/33^\circ/35^\circ \leq 2\theta \leq 57^\circ/40^\circ/40^\circ$).

Verbindung	H ₅ C ₆ -SbCl ₂ (1)	H ₅ C ₆ -SbBr ₂ (2)	H ₅ C ₆ -SbI ₂ (3)
CAS-Registry-Nr.	[5035-52-9]	[73046-27-2]	[68972-61-2]
Schmelzpunkt (°C)	+57.. +60	+67.. +69	+60.. +62
Raumgruppe; Z	P $\bar{1}$; 2	P $\bar{1}$; 2	P $\bar{1}$; 2
F(000)	218	254	290
Meßtemperatur (°C)	-120 ± 3	-120 ± 3	-120 ± 3
a (pm)	743,3(2)	770,5(1)	811,0(2)
b (pm)	759,6(2)	773,5(2)	799,4(2)
c (pm)	827,5(2)	825,9(1)	824,6(2)
α (°)	67,83(4)	68,63(1)	69,68(2)
β (°)	75,38(4)	77,30(1)	78,30(2)
γ (°)	68,98(4)	68,36(1)	67,13(2)
V (10 ⁻³⁰ m ³)	400	424	460
$\rho_{\text{ber.}}$ (10 ³ kg · m ⁻³)	2,240	2,809	3,268
μ (10 ³ m ⁻¹ ; für MoK α) [21]	4,056	12,53	9,587
Raumerfüllung ^a (%)	78	80	81

^a) Den Berechnungen nach *Kitaigorodskii* ([22], S. 13) liegen folgende Werte (pm) für die intermolekularen Radien und Bindungslängen zugrunde: C 180; H 117; Cl 178; Br 195; I 210 ([22], S. 7); Sb 220 ([23], S. 249); C—C 139; C—H 108; C—Sb 215; Cl—Sb 239; Br—Sb 254; I—Sb 275 (vgl. Tab. 4 b). Intermolekulare Bindungen sind nicht berücksichtigt.

Molekülstrukturen

Da sich die beobachteten Antimon-Halogen- und Antimon-Kohlenstoff-Abstände (Tab. 4 b, c) eindeutig einer der beiden Gruppen von „primären“ oder „sekundären“ Bindungen [31] zuordnen lassen, sind trotz der noch zu diskutierenden intermolekularen Wechselwirkungen Dichlor- (**1**), Dibrom- (**2**) und Diiod(phenyl)stiban (**3**) zunächst als Molekülverbindungen anzusprechen. Das Strukturmodell des Diiod-Derivates **3** ist in Abb. 1 stellvertretend für die isotype Reihe stereoskopisch dargestellt.

Erwartungsgemäß sind die Antimonatome in primärer Sphäre mit Bindungswinkeln zwischen 93° und 98° trigonal pyramidal koordiniert. Am Triphenylstiban [33] und an anderen Aryl-Verbindungen des dreiwertigen Antimons wurden Sb—C(Aryl)-Abstände zwischen 213 und 219 pm (Mittel: 216 pm) beobachtet [34]; eine Korrelation mit der Elektronegativität der übrigen Substituenten können wir nicht erkennen. Die an **1**, **2** und **3** bestimmten Werte von 215, 216 und 214 pm entsprechen daher ebenso wie die gemittelten Bindungslängen und -winkel (Tab. 4 b, d) der Phenylringe dem Standard. Betrachtet man die Moleküle als isolierte Einheiten, so überrascht aber, daß sich die Sb—X-Abstände innerhalb einer jeden Dihalogenstibyl-Gruppe mit 241 und 238 pm (**1**), 256 und 253 pm (**2**) bzw. 275 und 274 pm (**3**) zum Teil deutlich voneinander, aber auch vom jeweiligen Standard unterscheiden, wie er aus Mikrowellenspektren oder mittels Elektronenbeugung in der Gasphase an den *isolierten* Molekülen der Trihalogenstibane (SbCl₃: 232 pm [35];

SbBr₃: 249 pm [36]; SbI₃: 272 pm [37]) ermittelt wurde. Diese Differenzen finden ihre Erklärung in den später zu diskutierenden, zusätzlichen intermolekularen Bindungen.

Beim Betrachten des Molekülmodells (Abb. 1) fällt ebenso wie bei Durchsicht der Torsionswinkel (Tab. 4 f) die synclinale [30] Konformation der Moleküle auf. Diese auf intermolekulare Antimon-Aren-Wechselwirkungen (s. u.) zurückzuführende Anordnung bringt das Halogenatom X₂ in die Ebene des Phenylsubstituenten (Tab. 4 g) und verursacht so eine Aufweitung der Winkel X₂—Sb—C₁ und Sb—C₁—C₆. Die Unterschiede zu den entsprechenden Parametern X₁—Sb—C₁ und Sb—C₁—C₂ steigen dabei mit 2,7; 3,1 und 3,3° an den Antimonatomen einerseits bzw. 7,5; 8,6 und 10,4° an den Kohlenstoffatomen andererseits vom Dichlor- (**1**) zum Diiod-Derivat **3** in zu erwartender Weise an (Tab. 4 d). Die in der Einleitung angesprochenen Verbindungen mit Halogeno-Anionen des Dichlor(phenyl)- (**4** bis **6**) und Diiod(phenyl)stibans (**7** bis **9**) zeigen keine „sekundären“ Sb · · Aren-Bindungen und weisen deshalb mit Ausnahme von **6** in den auch dort eindeutig abzugrenzenden molekularen Fragmenten eine synperiplanare Konformation auf.

Kristallstruktur

Abb. 2 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur des Diiod(phenyl)stibans (**3**). Die Moleküle sind zu Schichten parallel (001) assoziiert; die Verknüpfung erfolgt jeweils sowohl über zwei „sekundäre“ Sb · · X-Bindungen als

Tabelle 2 Angaben zu den Messungen der Reflexintensitäten und zu den Strukturbestimmungen

a) allgemeine Angaben

Vierkreisdiffraktometer	P2 ₁ der Firma Syntex, Cupertino (USA)
Strahlung	MoK _α (λ = 71,069 pm), Graphitmonochromator
Meßbereich	2° ≤ 2θ ≤ 60°
Meßtemperatur	-120 ± 3°C
Abtastung	ω-Scan; Scanbreite 2°
Meßzeit pro Reflex	variabel, maximal 60 s
Untergrundmessung	der Meßzeit des Reflexes entsprechend
Kontrolle von Orientierung und Streuvermögen	2 Reflexe in Intervallen von 98 Reflexen
Absorptionskorrektur	empirisch; ψ-Scan mit 6 Reflexen
Strukturbestimmung	Programmsystem MULTAN77 [24]
Verfeinerung ¹⁾	Programmsystem XRAY [25]
Atomformfaktoren	Br, C, Cl, I, Sb: <i>Cromer</i> u. <i>Mann</i> [26] H: <i>Stewart, Davidson</i> u. <i>Simpson</i> [27]
minimalisierte Funktion	Σw(F _o - F _c) ²

b) Angaben zu den Einzelmessungen

Verbindung	H ₃ C ₆ -SbCl ₂ (1)	H ₃ C ₆ -SbBr ₂ (2)	H ₃ C ₆ -SbI ₂ (3)
Kristallgröße (mm)	0,4 × 0,4 × 0,3	0,4 × 0,2 × 0,2	0,4 × 0,2 × 0,2
Meßbereich (hkl)	0 ≤ h ≤ +10 -9 ≤ k ≤ +10 -10 ≤ l ≤ +11	0 ≤ h ≤ +10 -9 ≤ k ≤ +10 -11 ≤ l ≤ +11	0 ≤ h ≤ +11 -10 ≤ k ≤ +11 -10 ≤ l ≤ +11
symmetrieunabhängige Reflexe	2317	2474	2688
Meßwerte mit [F _o < 4σ(F _o)] ^{b)}	13	146	108
Gewichtung	^{c)}	^{d)}	^{d)}
R ^{e)}	0,044	0,041	0,024
R _w ^{f)}	0,057	0,046	0,030
maximale Restelextronendichte (10 ³⁰ e · m ⁻³)	3,1	2,2	1,1

^{a)} mit vollständiger Matrix; ^{b)} bei den Verfeinerungen nicht verwendet; ^{c)} Gewichtsschema 3 des Programmsystems XRAY [25] mit den Parametern A = 0,5; B = 0,26; C = 50; ^{d)} Berücksichtigung der statistischen Varianz der Messung; ^{e)} $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$; ^{f)} $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$

auch über eine Sb · · Aren-Wechselwirkung. Allerdings gibt sich der Schichtcharakter der Struktur nur beim Dichlor(phenyl)stiban in einer plättchenartigen Ausbildung der Kristalle zu erkennen.

Zur Beschreibung geht man zweckmäßigerweise von einem Band aus, das sich aus der monomeren Einheit über Inversionen beispielsweise an den Punkten ($\frac{1}{2} / \frac{1}{2} / 1$) und ($\frac{1}{2} / 1 / 1$) bzw. über Translationen entlang [010] aufbaut, so daß jedes Antimonatom Anteil an insgesamt vier Sb—X · · Sb-Brücken hat. Über Translationen entlang [100] oder auch Inversionen an den Zentren (0/1/1) oder (0/ $\frac{1}{2}$ /1) vereinigen sich die Bänder dann zu einer Schicht parallel (001). Hierbei treten die Antimonatome und die symmetriebedingt parallel ausgerichteten Phenylgruppen aus Paaren benachbarter Moleküle wechselseitig miteinander in Kontakt. Ersetzt man den Phenyl-Substituenten durch sein Zentrum Z und zählt die Antimon-Aren-Wechselwirkung einfach, so erreicht das Pnikogenatom die Koordinationszahl sechs. Aufgrund einer Auf-

teilung in zwei Gruppen von je drei „primären“ (Tab. 4 b) und drei „sekundären“ Bindungen (Tab. 4 c) ist das zugehörige Oktaeder zwar verzerrt, diese Anordnung erzwingt aber dennoch die bereits weiter oben erwähnte synclinale Konformation [30] der Sb—C1-Bindung und die für *Menshutkin*-Komplexe typische [7] Ausrichtung der „primären“ Bindungen, von denen zwei parallel, die dritte aber senkrecht zur Ebene des *koordinierenden* Arenrings stehen.

Im Polyedermodell (Abb. 2, oberer Teil) stellen sich die Schichten als Netze kondensierter, sechsgliedriger Ringe aus dreifach kantenverknüpften Oktaedern dar. In die verbleibenden Hohlräume ragen die Wasserstoffatome der in der Zeichnung zum Teil nur durch ihre Zentren dargestellten Phenylreste. Zwischen den Schichten treten lediglich van-der-Waals-Kontakte auf; die Halogenatome Chlor, Brom oder Iod aus unterschiedlichen Schichten nähern sich bis auf einen Abstand von 469, 434 bzw. 427 pm und erreichen damit erst bei Verbindung 3 den

Tabelle 3 Orts- und Auslenkungsparameter

Wie in den nachfolgenden Tabellen schließen sich an die jeweiligen Daten des Dichlor(phenyl)stibans (1) die für das Dibrom- (2) und das Diiod-Derivat (3) ermittelten Werte an. Die anisotropen Verschiebungsparameter U_{ij} (10^{-22} m²) beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + \dots + 2U_{23}k \cdot l \cdot b^*c^*)]$; ihre Umrechnung in die isotropen Werte B (10^{-20} m²) erfolgte nach *HAMILTON* [28].

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sb	0,69460(5)	0,69785(6)	0,95205(5)	1,22(3)	0,97(2)	1,77(2)	1,75(2)	-0,18(1)	-0,34(1)	-0,51(1)
Sb	0,69762(5)	0,70211(6)	0,94125(5)	1,83(3)	1,68(2)	2,77(2)	2,26(2)	-0,11(1)	-0,21(1)	-1,10(1)
Sb	0,70262(4)	0,69966(4)	0,94011(3)	1,55(2)	2,10(1)	2,07(1)	1,77(1)	-0,71(1)	0,03(1)	-0,76(1)
Cl1	0,4586(2)	0,7124(2)	0,7904(2)	1,5(1)	0,93(5)	2,70(7)	1,94(6)	-0,43(5)	-0,38(4)	-0,55(5)
Br1	0,4539(1)	0,7082(1)	0,7705(1)	2,15(4)	1,70(3)	3,66(3)	2,65(3)	-0,44(2)	-0,26(2)	-1,20(2)
I1	0,44912(4)	0,70809(4)	0,75735(3)	1,89(2)	2,18(1)	2,98(1)	2,22(1)	-1,02(1)	-0,03(1)	-0,94(1)
Cl2	0,7283(2)	1,0164(2)	0,7744(3)	2,2(1)	2,15(7)	1,68(6)	4,08(9)	-0,56(5)	-0,79(6)	-0,29(6)
Br2	0,7260(1)	1,0329(1)	0,7526(1)	2,80(5)	2,81(3)	2,78(3)	4,57(4)	-0,48(3)	-0,67(3)	-0,86(3)
I2	0,72076(4)	1,05165(4)	0,75737(4)	2,36(2)	3,37(2)	2,22(1)	3,39(2)	-1,18(1)	-0,36(1)	-0,56(1)
C1	0,9324(8)	0,5363(9)	0,8036(7)	1,2(3)	0,8(2)	2,2(3)	1,5(2)	-0,3(2)	-0,5(2)	-0,3(2)
C1	0,9287(8)	0,5336(9)	0,8026(8)	1,8(4)	1,3(2)	2,8(3)	2,4(3)	-0,1(2)	-0,5(2)	-0,9(2)
C1	0,9255(5)	0,5374(6)	0,8041(5)	1,6(2)	2,0(2)	2,5(2)	1,6(2)	-0,7(1)	0,0(1)	-0,9(1)
C2	0,9567(8)	0,3323(9)	0,8495(8)	1,4(4)	1,1(2)	2,3(3)	2,0(3)	-0,5(2)	-0,1(2)	-0,8(2)
C2	0,9522(8)	0,3346(9)	0,8540(8)	2,0(4)	1,8(3)	3,0(3)	2,7(3)	-0,2(2)	-0,2(2)	-1,2(2)
C2	0,9542(6)	0,3420(6)	0,8558(5)	1,8(3)	2,1(2)	2,5(2)	2,3(2)	-0,8(2)	0,1(1)	-0,7(2)
C3	1,1083(9)	0,2152(10)	0,7614(9)	1,7(4)	1,4(2)	2,4(3)	2,5(3)	-0,1(2)	-0,4(2)	-1,1(2)
C3	1,0985(9)	0,2122(9)	0,7715(8)	2,1(4)	2,0(3)	2,9(3)	2,7(3)	0,1(2)	-0,1(2)	-1,5(2)
C3	1,0953(6)	0,2217(6)	0,7770(6)	2,0(3)	2,3(2)	2,5(2)	2,8(2)	-0,7(2)	0,1(2)	-1,1(2)
C4	1,2366(8)	0,3022(11)	0,6273(8)	1,8(4)	1,0(2)	3,6(3)	1,8(3)	0,0(2)	-0,3(2)	-1,1(2)
C4	1,2222(8)	0,2895(10)	0,6429(8)	2,1(4)	1,5(3)	3,9(3)	2,3(3)	0,1(2)	-0,2(2)	-1,5(2)
C4	1,2097(6)	0,2938(7)	0,6494(6)	2,0(3)	2,3(2)	2,8(2)	2,2(2)	-0,4(2)	0,0(1)	-1,1(2)
C5	1,2141(9)	0,5033(11)	0,5818(8)	1,8(4)	1,2(2)	3,6(3)	1,4(2)	-0,6(2)	0,0(2)	-0,3(2)
C5	1,2026(9)	0,4853(10)	0,5929(8)	2,2(4)	1,9(3)	3,9(3)	2,2(3)	-0,3(2)	-0,3(2)	-1,1(2)
C5	1,1845(6)	0,4857(7)	0,6015(5)	2,1(3)	2,6(2)	3,4(2)	1,9(2)	-1,3(2)	0,1(1)	-0,6(2)
C6	1,0629(8)	0,6214(9)	0,6695(8)	1,6(4)	1,3(2)	2,2(3)	1,9(3)	-0,3(2)	-0,4(2)	0,0(2)
C6	1,0568(9)	0,6106(9)	0,6729(8)	2,0(4)	2,0(3)	3,1(3)	2,2(3)	-0,3(2)	-0,3(2)	-0,8(2)
C6	1,0431(6)	0,6087(6)	0,6775(5)	1,8(3)	2,5(2)	2,5(2)	1,9(2)	-1,0(2)	0,0(1)	-0,6(1)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
H2	0,858	0,271	0,943	2,2	H5	1,305	0,554	0,510	2,3
H2	0,867(12)	0,260(12)	0,952(11)	3,1	H5	1,291(12)	0,558(12)	0,499(11)	3,2
H2	0,872	0,289	0,954	2,8	H5	1,254	0,549	0,511	3,1
H3	1,127	0,072	0,793	2,2	H6	1,046	0,750	0,633	2,3
H3	1,100(12)	0,068(13)	0,830(11)	3,5	H6	1,051(12)	0,736(12)	0,624(11)	2,9
H3	1,128	0,087	0,796	3,2	H6	1,032	0,737	0,645	2,7
H4	1,333	0,229	0,580	2,4					
H4	1,306(12)	0,215(13)	0,582(11)	3,2					
H4	1,303	0,213	0,606	2,7					

van-der-Waals-Abstand. Da der beschriebene Aufbau vom Bismut(III)-iodid her bekannt ist, soll diese Verbindung sowie eine Reihe weiterer Pnikogen(III)-halogenide mit den Dihalogen(phenyl)stibanen hinsichtlich ihrer Kristallstrukturen verglichen werden.

Nach einer Übersicht von *Müller* und *Conradi* [38] findet man unter den für Metall(III)-halogenide charakteristischen Schichtenstrukturen zwei herausragende Prototypen, nämlich den Aluminium(III)-chlorid- und den Bismut(III)-iodid-Typ. Sie lassen sich auf kubisch bzw. hexagonal dichteste Kugelpackungen

der Halogenid-Anionen zurückführen, worin Schichten aus unbesetzten und zu zwei Dritteln mit Kationen besetzten Oktaederlücken miteinander abwechseln. Dieser Aufbau begünstigt Stapelfehler, so daß nur wenige Strukturen mit Sicherheit als geordnet anzusprechen sind. Insbesondere weist auch der von denselben Autoren [39] untersuchte Kristall des Bismut(III)iodids mit nur etwa 95 Prozent Wahrscheinlichkeit die für den rhomboedrischen „Bismut(III)-iodid-Typ“ zu fordernde Stapelfolge auf, bei der ausschließlich *h*-Schichten [40] von Iodatomen auftreten sollten; außerdem sind mit etwa 2proz. Häufigkeit die BiI₃-Schichten um 60° bezüglich ihrer Normalen verdreht.

Tabelle 4 Bindungslängen (pm), Bindungs- und Torsionswinkel ($^{\circ}$) sowie Abweichungen von den Ausgleichsebenen (pm)

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen neben der Koordinatengenauigkeit (Tab. 3) auch den Einfluß der Gitterparameter (Tab. 1), jedoch nicht die Korrelation zwischen symmetrieäquivalenten Atomen. Unter den Antimon-Halogen-Abständen Sb—X (X: Cl, Br, I) sind die jeweiligen Bindungsstärken n aufgeführt, die mit der von Pauling ([23], S. 231) aufgestellten Formel $d(n) = d(1) - k \log n$ und den von Sowerby u. Mitarb. [29] angegebenen Parametern $d(1)$ (232/ 246/ 265 pm) und k (100/ 110/ 126 pm) aus den zugehörigen Längen $d(n)$ bestimmt wurden. Die mittleren Abstände und Winkel (MW) berechnen sich aus den Einzelwerten der jeweiligen Gruppe; soweit sinnvoll sind mittlere quadratische Abweichungen aufgeführt. Die senkrechte Projektion des Antimonatoms auf die Ausgleichsebene des Arenringes wird mit E, dessen Zentrum mit Z bezeichnet. Das Vorzeichen eines Torsionswinkels 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 D—C zur Deckung gebracht wird [30].

a) Symmetrioperationen

('): $-x + 2; -y + 1; -z + 2$ ("): $-x + 1; -y + 2; -z + 2$ ('''): $-x + 1; -y + 1; -z + 2$

b) intramolekulare Bindungslängen

	1	2	3		1	2	3
Sb—X1	241,1(2)	256,3(1)	275,3(1)	Sb—X2	237,6(2)	252,6(1)	273,8(1)
$n(\text{Sb—X1})$	0,81	0,81	0,83	$n(\text{Sb—X2})$	0,88	0,87	0,85
MW(Sb—X)	239	254	275	Sb—C1	215,0(6)	215,9(6)	213,9(4)
C1—C2	140,3(9)	139,1(10)	140,4(7)	C2—C3	139,6(9)	140,6(9)	139,1(6)
C3—C4	139,4(9)	138,0(9)	137,8(6)	C4—C5	138,5(11)	137,5(11)	138,5(7)
C5—C6	139,6(9)	140,5(9)	139,1(6)	C6—C1	139,9(8)	140,7(9)	138,9(6)
MW(C—C)	139,6(2)	139,4(6)	139,0(4)	MW(C—H)	92	99(4)	96(2)

c) intermolekulare Bindungslängen

	1	2	3		1	2	3
Sb ··· X1'''	344,3(2)	362,0(1)	381,9(1)	Sb ··· X2''	386,5(3)	405,8(1)	407,8(1)
$n(\text{Sb} \cdot \cdot \cdot \text{X1}''')$	0,08	0,09	0,12	$n(\text{Sb} \cdot \cdot \cdot \text{X2}'')$	0,03	0,04	0,07
MW(Sb ··· X)	365	384	395	Sb ··· E'	318,6	324,1	325,6
Sb ··· Z'	322,9	327,3	328,4	Sb ··· C2'	330,2(8)	336,3(8)	338,9(5)
Sb ··· C1'	339,4(6)	347,6(6)	353,5(4)	Sb ··· C4'	364,4(8)	364,8(8)	361,9(5)
Sb ··· C3'	344,0(9)	347,7(9)	344,9(6)	Sb ··· C6'	359,5(6)	363,9(6)	368,3(4)
Sb ··· C5'	371,6(7)	372,9(7)	371,2(5)				
MW(Sb ··· C)	352	356	356				

d) intramolekulare Bindungswinkel

	1	2	3		1	2	3
X1—Sb—X2	94,4(1)	95,5(1)	97,7(1)	X2—Sb—C1	95,3(2)	96,1(2)	97,8(1)
X1—Sb—C1	92,6(2)	93,0(2)	94,5(1)	X2—Sb—Z	96,9	97,9	100,1
MW(X—Sb—C)	94	95	96	Sb—C1—C6	124,1(5)	124,4(5)	125,5(3)
X1—Sb—Z	92,6	93,0	94,4	C1—C2—C3	120,5(5)	120,1(6)	120,4(4)
Sb—C1—C2	116,6(4)	115,8(4)	115,1(3)	C3—C4—C5	120,3(6)	120,8(6)	119,8(4)
MW(Sb—C—C)	120	120	120	C5—C6—C1	119,8(6)	119,0(6)	119,3(4)
C6—C1—C2	119,3(5)	119,8(5)	119,4(4)	MW(C—C—H)	119,8(3)	120(2)	120(2)
C2—C3—C4	119,5(6)	119,7(7)	119,9(5)				
C4—C5—C6	120,5(6)	120,6(6)	121,2(4)				
MW(C—C—C)	120,0(2)	120,0(3)	120,0(3)				

Tabelle 4 (Fortsetzung)

e) intermolekulare Bindungswinkel

	1	2	3		1	2	3
X1—Sb ··· X1'''	77,3(1)	78,1(1)	77,8(1)	X1—Sb ··· X2''	88,2(1)	89,2(1)	86,0(1)
X2—Sb ··· X2''	85,1(1)	89,4(1)	88,9(1)	X2—Sb ··· Z'	104,0	103,9	101,5
C1—Sb ··· X1'''	94,0(2)	95,7(2)	97,9(1)	C1—Sb ··· Z'	96,8	95,3	93,3
Z—Sb ··· X1'''	92,4	93,9	95,6	Z—Sb ··· Z'	96,3	94,7	92,6
X1''' ··· Sb ··· Z'	82,3	80,7	80,9	X2'' ··· Sb ··· Z'	82,2	80,6	83,9
X1''' ··· Sb ··· X2''	85,7(1)	79,2(1)	75,5(1)				
X1—Sb ··· Z'	158,4	157,8	158,1	X2—Sb ··· X1'''	167,8(1)	166,9(1)	164,0(1)
C1—Sb ··· X2''	179,1(2)	173,9(1)	173,1(1)	Z—Sb ··· X2''	177,8	172,2	170,8
Sb—X1 ··· Sb'''	102,7(1)	101,9(1)	102,2(1)	Sb—X2 ··· Sb''	94,9(1)	90,6(1)	91,1(1)
Sb—Z ··· Sb'	83,7	85,3	87,4	Z' ··· Sb ··· E'	9,4	8,0	7,5

f) Torsionswinkel

	1	2	3		1	2	3
X1—Sb—C1—C2	-78	-77	-78	X1—Sb—C1—C6	+103	+105	+105
X2—Sb—C1—C2	-173	-173	-176	X2—Sb—C1—C6	+9	+10	+6

g) Ausgleichsebenen der Phenylsubstituenten, festgelegt durch die mit Stern gekennzeichneten Atome

	1	2	3		1	2	3
C1*	0	-1	-1	C2*	0	+1	+1
C3*	0	0	0	C4*	0	0	-1
C5*	0	0	+1	C6*	0	+1	0
X1	-233	-247	-265	X2	-30	-34	-22
Sb	+2	+1	+1	Sb'	+319	+324	+326

Vom isotypen rhomboedrischen Antimon(III)-iodid liegen bisher nur ungenaue Strukturdaten vor ([41], vgl. auch die monokline Modifikation [42]); das ebenfalls isotype Arsen(III)-iodid gibt keinen Hinweis auf eine vergleichbare Fehlordnung [43]. Insgesamt gilt als gesichert, daß sich in dieser homologen Reihe nur die Struktur der Bismut-Verbindung durch sechs gleiche Pnikogen-Iod-Abstände auszeichnet, während vom Antimon- zum Arsen-Derivat eine zunehmende Auflösung des Schichtverbandes in Einzelmoleküle erfolgt [39].

Demgegenüber baut sich α -Antimon(III)-bromid [44] aus Ketten auf, in denen das Antimonatom verzerrt trigonal-

matisch von den jeweils drei Bromatomen desselben und eines benachbarten Moleküls umgeben ist. Beim Bündeln dieser Ketten im Sinne einer dichtesten hexagonalen Stabpackung kommt die „sekundäre“ Bindung zu einem weiteren Bromatom über einer der Rechteckflächen des Prismas hinzu. Das Trichlorid [45] und das hierzu isotype β -Antimon(III)-bromid [46] bilden Raumnetzstrukturen mit einem zweifach überdachten trigonalen Prisma als Koordinationspolyeder.

Die Kristallstruktur des rhomboedrischen Antimon(III)-iodids zeigt bei trikliner Aufstellung (Tab. 5,

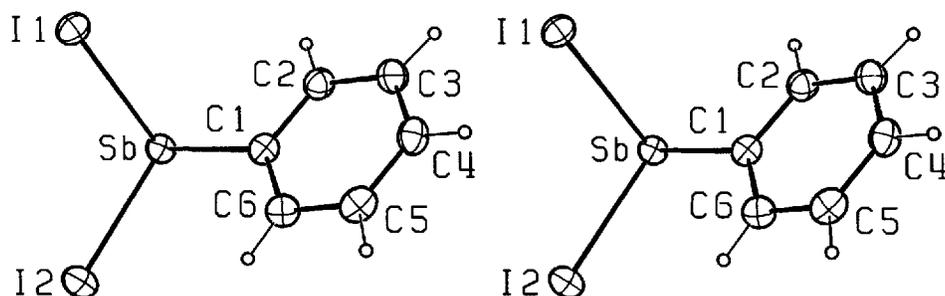


Abb. 1 Molekülmodell des Diiod(phenyl)stibans (3)

Die stereoskopische Darstellung wurde mit dem Programm ORTEP [32] erstellt. Die Auslenkungselipsoide umschließen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; der Radius der Wasserstoffatome ist willkürlich gewählt.

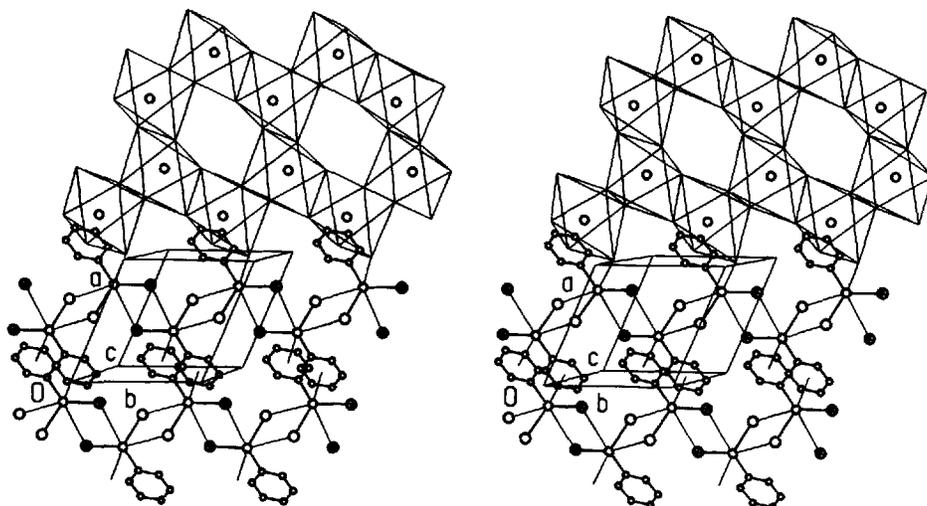


Abb. 2 Kristallstruktur der Dihalogen(phenyl)stibane

Die Packung der Dihalogen(phenyl)stibane ist am Beispiel des Diiod-Derivates **3** teils als Kugel-Stab- und teils als Polyedermodell stereoskopisch dargestellt [32]. Die Kugelradien wurden willkürlich festgelegt; das Iodatomb I2 ist durch ein Kreuz gekennzeichnet. Zur besseren Übersicht sind nur Moleküle aus einer Schicht eingezeichnet; die relative Parallelverschiebung benachbarter Schichten ist durch die Projektion des Gittervektors \vec{c} auf die Schichtebene gegeben.

Tabelle 5 Vergleich zwischen dem Bismut(III)-iodid-Typ und der Kristallstruktur der Dihalogen(phenyl)stibane **1** bis **3**

Als Vertreter des Aristotyps und des Hettotyps [47] wählten wir die Kristallstrukturen des Antimon(III)-iodids [41] bzw. des Diiod(phenyl)stibans (**3**).

Verbindung	SbI ₃ (BiI ₃ -Typ)			H ₃ C ₆ -SbI ₂ (3)		
Raumgruppe	$R\bar{3}$ (triklin in $P\bar{1}$ aufgestellt)			$P\bar{1}$		
Gitterparameter	$a = 748$	$b = 748$	$c = 820$ pm	$a = 811$	$b = 799$	$c = 825$ pm
	$\alpha = 63$	$\beta = 63$	$\gamma = 60^\circ$	$\alpha = 70$	$\beta = 78$	$\gamma = 67^\circ$
Ortsparameter	$x \cdot 10^3$	$y \cdot 10^3$	$z \cdot 10^3$	$x \cdot 10^3$	$y \cdot 10^3$	$z \cdot 10^3$
Sb	682	682	954	703	700	940
I1	422	759	742	449	708	757
I2 ^{a)}	759	1078	742	721	1052	757
I3 ^{a)} bzw. Z ^{b)}	1078	422	742	1069	415	728

^{a)} in $R\bar{3}$ symmetrieäquivalent zu I1; ^{b)} Zentrum des Arenringes.

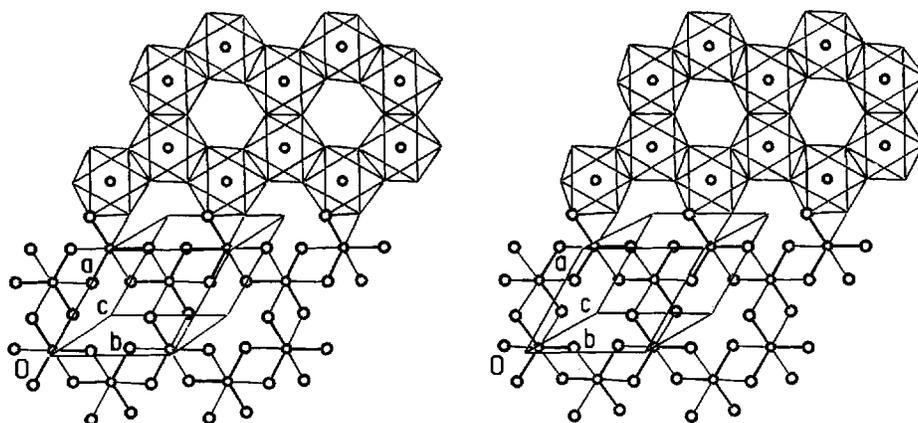


Abb. 3 Kristallstruktur des Antimon(III)-iodids

Zum Vergleich mit Abb. 2 ist die Struktur des Antimon(III)-iodids als Beispiel für den Bismut(III)-iodid-Typ unter der Annahme vollständiger Ordnung (s. Text) in trikliner Aufstellung stereoskopisch dargestellt [32]. Die Zeichnung beruht auf den von Trotter und Zobel [41] publizierten Angaben.

Abb. 3) eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit den Gitter- und Ortsparametern der isotypen Dihalogen(phenyl)stibane 1 bis 3; Aufbau und Stapelung der Molekülschichten stimmen weitgehend überein. In den Abb. 2 und 3 ist für beide Strukturtypen der von Schicht zu Schicht führende Translationsvektor \vec{c} eingezeichnet. Man erkennt beim Phenyl-Derivat 3 neben dem Verlust der dreizähligen Drehachse eine geringfügige Versetzung der Oktaederzentren, so daß bei Projektion auf (001) der Ursprung der Elementarzelle, als Zentrum der unbesetzten Oktaederlücke nicht wie in Abb. 3 auf ein Antimonatom abgebildet wird. Die enge strukturelle Verwandtschaft äußert sich auch darin, daß $P\bar{1}$, die Raumgruppe der elementarorganischen Verbindungen, eine maximale, translationen-gleiche Untergruppe [48] von $R\bar{3}$, der Raumgruppe des Triiodids, darstellt.

Intermolekulare Wechselwirkungen

Abb. 4 bildet die Grundlage für eine eingehende Diskussion der Koordinationsverhältnisse in den Dihalogen(phenyl)stibanen 1, 2 und 3. Der obere Teil charakterisiert die nichtklassische Antimon-Phenyl-Wechselwirkung. Die Projektionen E der Antimonatome auf die Arenringe sind von deren Zentren Z zu den Kohlenstoffatomen C2 hin verschoben, so daß eine mäßige Tendenz zur η^3 -Koordination erkennbar wird. Bei den *Menshutkin*-Komplexen führten *Schmidbaur* und Mitarb. [49] als Maß für diese Exzentrizität den von der Flächennormalen $E \cdot \cdot Sb$ des Arenringes sowie der Verbindungslinie $Sb \cdot \cdot Z$ eingeschlossenen Winkel $E \cdot \cdot Sb \cdot \cdot Z'$ (Tab. 6) ein. Mit Werten von 9° (1), 8° (2) bzw. 8° (3) finden sich die Dihalogen(phenyl)stibane im mittleren Teil des von den zitierten Verbindungen mit einer Ausnahme aufgespannten Bereiches zwischen 1° und 18° .

Zur Einordnung der $Sb \cdot \cdot$ Aren-Bindung in den *Menshutkin*-Komplexen verweisen *Schmidbaur* und Mitarb. [60] auf ein von *Rodesiler*, *Auel* und *Amma* [63] für die $Sn(II) \cdot \cdot$ Benzol-Wechselwirkung im (η^6 -Benzol)zinn(II)-bis(tetrachloroaluminat)—Benzol (1/1) vorgeschlagenes Modell, bei dem die Überlappung der zweifach entarteten besetzten π -Molekülorbitale (HOMOs) des Benzols mit leeren, parallel zur Ebene des Aromaten ausgerichteten p -Orbitalen des Zinn(II)-Ions die wichtigste Wechselwirkung darstellt. Diese Vorstellung einer π -artigen Metall $\cdot \cdot$ Aren-Bindung mit einer zur Ringebene senkrechten Knotenfläche wurde von *Schmidbaur* [64] auf das Fragment $Ga^+ \cdot \cdot$ Benzol als Prototyp für entsprechende Verbindungen der 3. Hauptgruppe übertragen.

Beim Übergang zu den *Menshutkin*-Komplexen der Antimon(III)-halogenide, zum koordinationspolymeren 2-Chlor-1,3,2-benzoxathiasibol [2] und zu den assoziierten Dihalogen(phenyl)stibanen 1 bis 3 sind unseres Erachtens die Atomorbitale des Metallatoms durch energie-

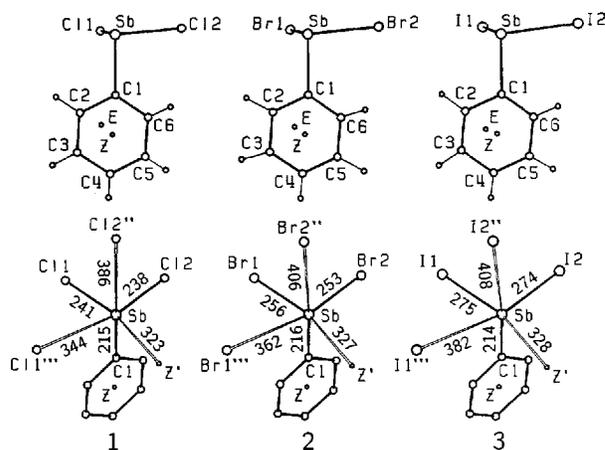


Abb. 4 Koordinationsverhältnisse an den Arenringen und den Antimonatomen

Die Kugel-Stab-Modelle sind in Parallelprojektion [32] mit willkürlichen, jedoch den Ordnungszahlen der Atome angepaßten Kugelradien wiedergegeben. In der oberen Reihe definiert jeweils der Arenring die Projektionsebene. In der unteren Reihe (Abstände in pm) wurden die Blickrichtungen so festgelegt, daß die drei „primären“ Bindungen nach hinten und die drei „sekundären“ Bindungen nach vorn weisen; dies entspricht der in der Übersicht von *Sawyer* und *Gillespie* [5] gewählten Art der Darstellung. Die Kennzeichnung symmetrieäquivalenter Atome wird in Tab. 4a erläutert.

tisch tiefstliegende unbesetzte Molekülorbitale (LUMOs) vom Typ $\sigma^*(Sb-X)$ (X : Halogen) zu ersetzen. Die in aller Regel beobachtete Anordnung mit einer $Sb-X$ -Bindung senkrecht zum *koordinativ* gebundenen Arenring ermöglicht aber nur dann eine wirksame σ -artige Überlappung mit einem HOMO des Aromaten, wenn die Projektion E des Antimonatoms nicht mit dem Zentrum Z des Arens zusammenfällt. Im Gegensatz hierzu erfordert die nur in Ausnahmefällen angetroffene η^6 -Konfiguration mit der dreizähligen Drehachse des SbX_3 -Moleküls senkrecht zur Ringebene zwei zur zentrischen, π -artigen Überlappung mit den beiden HOMOs des Arens geeignete Linearkombinationen aus den drei $\sigma^*(Sb-X)$ -Orbitalen.

Dieses Modell paßt auf die in Tab. 6 zusammengestellten Strukturen, versagt aber bei den vergleichbaren Addukten Benzol—Dihalogen (1/1), für die im Kristall eine eindimensional unendlich ausgedehnte Kette aus alternierenden Benzol- und Dihalogen-Molekülen in koaxialer Orientierung beschrieben wurde (Brom-Derivat [65], Chlor-Derivat [66]). Deshalb wiesen *Prout* und *Wright* [67] bereits 1968 in einem Übersichtsartikel darauf hin, daß diese Anordnung nicht den üblichen Vorstellungen über Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplexe entspricht. Allerdings liegen den zitierten Kristallstrukturbestimmungen nur aus Filmschwärzungen abgeleitete Reflexintensitäten sowie zweidimensionale Berechnungen zugrunde. Die Autoren selbst schließen nicht aus, daß eine Fehlordnung die hohe Symmetrie lediglich vortäuscht. In der Verbindung Coronen—Diiod (1/1) hingegen [68] ist das Diiod-Molekül mit einem Winkel $E \cdot \cdot I \cdot \cdot Z$ von 33° exzentrisch an einen der äußeren Ringe des kondensierten Arens koordiniert. Eine Überprüfung der Stammverbindungen erscheint deshalb wünschenswert.

¹⁾ *Schmidbaur* und Mitarb. bezeichnen das Zentrum des Arenringes (hier Z) mit E, den Fußpunkt des Lots vom Antimonatom auf die Arenebene (hier E) gelegentlich mit D.

Tabelle 6 Koordinationsverhältnisse im Aren · · Sb—Halogen-Fragment von *Menshutkin*-Komplexen und verwandten Verbindungen

Der Fußpunkt des vom Antimonatom auf die Arenebene gefällten Lots wird mit E, das Zentrum des koordinierenden sechsgliedrigen Ringes mit Z und das jeweilige, zu E *trans*-ständige Halogenatom mit X, bezeichnet. Die Abstände (pm) und Winkel (°) wurden aus gespeicherten [34] oder publizierten Strukturdaten berechnet; fehlgeordnete Strukturen [6, 50] haben wir nicht aufgenommen. Vom üblichen Vorgehen abweichend ist auch bei kondensierten aromatischen Systemen die Arenebene nur durch die sechs Kohlenstoffatome des betreffenden monocyclischen Ausschnittes definiert, so daß sich die aufgeführten Sb · · E-Werte zum Teil von den Literaturangaben unterscheiden.

Verbindung	Sb · · E	Sb · · Z	Sb—X _r	E · · Sb · · Z	E · · Sb—X _r	Z · · Sb—X _r	Lit.
(H ₅ C ₂) ₆ C ₆ · SbCl ₃	296	296	— ^{a)}	1	— ^{a)}	— ^{a)}	[51]
Phenanthren · 2SbCl ₃	302	305	240	9	170	162	[52]
	329	341	236	15	166	153	
<i>p</i> -Xylol · 2SbCl ₃	308	314	237	12	168	157	[53]
Diphenylamin · 2SbCl ₃	308	318	238	15	161	150	[54]
	309	311	238	8	163	155	
Diphenylamin · SbCl ₃	313	315	237	7	166	160	[55]
Biphenyl · 2SbCl ₃	315	316	237	4	158	155	[56]
	323	330	235	12	158	147	
H ₅ C ₆ -SbCl ₂ (1)	319	323	241	9	167	158	—
Pyren · 2SbCl ₃	320	327	239	11	170	160	[57]
Naphthalin · 2SbCl ₃	323	326	237	8	167	159	[58]
Benzol · 2SbCl ₃	323	325	238	8	166	159	[7]
	330	333	235	7	169	162	
H ₄ C ₆ OSSbCl ^{b)}	331	348	243	18	177	164	[2]
Phenanthren · 2SbBr ₃	317	330	256	16	173	157	[57]
	324	336	254	15	169	156	
Mesitylen · SbBr ₃	318	322	256	9	162	153	[49]
	318	322	255	9	161	152	
	329	330	251	5	168	163	
	332	333	251	5	167	164	
Biphenyl · 2SbBr ₃	323	327	251	8	162	156	[59]
H ₅ C ₆ -SbBr ₂ (2)	324	327	256	8	165	158	—
Dihydroanthracen · 2SbBr ₃	326	327	250	6	165	160	[60]
Pyren · 2SbBr ₃	331	334	249	8	163	157	[61]
[P(C ₆ H ₅) ₄] ₂ [Sb ₂ I ₈] ^{c)}	304	404	276	41	149	170	[62]
	315	413	277	40	145	175	
H ₅ C ₆ -SbI ₂ (3)	326	328	275	8	166	158	—

^{a)} Symmetrie des Komplexes annähernd C_{3v}, deshalb kein *trans*-ständiges Chloratom; ^{b)} 2-Chlor-1,3,2-benzoxathiastibol; ^{c)} Solvat mit zwei Molekülen Acetonitril pro Formeleinheit; Sb · · Aren-Wechselwirkungen zwischen Anion und Kation.

Im unteren Teil von Abb. 4 sind die Längen der von den Antimonatomen ausgehenden, als gefüllte bzw. offene Stäbe dargestellten „primären“ und „sekundären“ Bindungen eingetragen. Man erkennt je ein hinsichtlich der Abstände und Winkel (Tab. 4d, e) verzerrtes Oktaeder. Auch bei den weiter oben bereits diskutierten Antimon(III)-halogeniden und den Halogenoantimonaten(III) wird zum Teil eine verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie beobachtet.

In ihrer Übersicht [5] beschreiben *Sawyer* und *Gillespie* eine derartige Anordnung im Sinne des VSEPR-Modells: Ein von den drei „primär“ gebundenen Liganden und dem als gerichtet angenommenen nichtbindenden Elektronenpaar des Antimonatoms aufgespanntes ψ -Tetraeder wird von den drei „sekundären“ Liganden an den in der virtuellen Ecke zusammenstoßenden Flächen überdacht. Die Verzerrung des resultierenden, entlang der dreizähligen Drehachse stark gestauchten Oktaeders

wird auf eine stereochemische Wirksamkeit des nichtbindenden Elektronenpaares zurückgeführt. Die schwachen „sekundären“ Bindungen können als *charge-transfer*-Wechselwirkungen beschrieben werden, wobei im wesentlichen am Antimonatom lokalisierte, die starken „primären“ Bindungen lockernde $\sigma^*(\text{Sb—X})$ -Orbitale die Akzeptorfunktion übernehmen.

Bei Anwendung des VSEPR-Modells auf die Dihalogen(phenyl)stibane wären zunächst Winkel von 109,5° sowohl innerhalb der Gruppe der „primären“ als auch der „sekundären“ Bindungen zu erwarten; weiterhin führt diese Betrachtung zu Winkeln von 180° oder 70,5° zwischen einer starken und einer schwachen Bindung. Der erhöhte „Raumbedarf“ des „einsamen“ Elektronenpaares müßte dann die Winkel zwischen den starken Bindungen verengen und zwischen den schwachen aufweiten. Entgegen dieser Erwartung sind jedoch die zuletzt genannten Parameter mit Werten zwischen 75° und 86° (Tab. 4e) erheblich kleiner als der Tetraederwinkel, so daß sich eine stereochemische Wirksamkeit des nichtbindenden Elektronen-

paars am Antimonatom aus den *Winkeln* im Koordinationspolyeder nicht ableiten läßt.

Zur Bewertung der Abstände greifen wir auf die zuerst von *Pauling* ([23], S. 231; [69]) formulierten Konzepte eines funktionalen Zusammenhanges zwischen Länge $d(n)$ und Stärke n von Bindungen

$$d(n) = d(1) - k \log n \quad (\text{vgl. Tab. 4 b, c})$$

sowie einer für jedes Atom insgesamt konstanten, der Valenz entsprechenden Summe von Bindungsstärken zurück. Dieses Modell wurde von *Einstein* und *MacGregor* [70] dahingehend verfeinert, daß in zumindest annähernd linearen Cl—Sb · · Cl-Fragmenten ein inverser Zusammenhang zwischen beiden Bindungslängen besteht; analytische Ausdrücke gehen unter anderem auf *Bürgi* [71] und *Lipka* [72] zurück. *Schmidt* und Mitarb. [73] zogen aus diesen Befunden den Schluß, daß die Bindung in derartigen Fragmenten mit dem Modell einer Vierelektronen-Dreizentren-Bindung beschrieben werden kann. *Sheldrick* und *Martin* ([14] u. zit. Lit.) wiesen jedoch kürzlich darauf hin, daß sich bei Anwendung der üblichen semiempirischen Korrelationen die Bindungen in symmetrischen X—Sb · · X-Fragmenten von Bromo- und insbesondere von Iodoantimonaten(III) als unerwartet lang erweisen. Die Autoren führten diese Abweichung auf einen antibindenden Beitrag des *s*-Orbitals am Zentralatom zur Dreizentrenbindung zurück, der in der Reihe (Cl < Br < I) zunimmt und der für die ausgeprägte Tendenz zur Asymmetrie verantwortlich ist.

Im Sinne dieser Ausführungen weist das Halogenatom X2 mit der kürzeren *intramolekularen* Bindung Sb—X2 den weiteren *intermolekularen* Kontakt Sb · · X2'', das Halogenatom X1 mit der längeren Bindung Sb—X1 hingegen den engeren Kontakt Sb · · X1''' auf. Hiermit erklärt sich auch der bereits angesprochene Befund, daß in den kristallinen Dihalogen(phenyl)stibanen **1** bis **3** sämtliche Bindungen Sb—X länger als in den gasförmigen Trihalogeniden sind. In der verzerrt oktaedrischen Umgebung des Antimonatoms stehen sich die kürzere intramolekulare Antimon-Halogen-Bindung Sb—X2 und der engere intermolekulare Kontakt Sb · · X1''' gegenüber; die längere Bindung Sb—X1 und der weitere Kontakt Sb · · X2'' sind *trans* zu einem Antimon-Phenyl-Kontakt bzw. zur Antimon-Kohlenstoff-Bindung angeordnet. Aus den Beziehungen für die Bindungsstärke $n(\text{Sb—X2}) > n(\text{Sb—X1})$ und $n(\text{Sb} \cdot \cdot \text{X1}''') > n(\text{Sb} \cdot \cdot \text{X2}'')$ ergibt sich $n(\text{Sb} \cdot \cdot \text{Z}') > n(\text{Sb} \cdot \cdot \text{X1}''')$ und $n(\text{Sb—C1}) > n(\text{Sb—X2})$, so daß man im Rahmen des entwickelten Modells für die von Antimon ausgehenden „primären“ und „sekundären“ Bindungen folgende Reihe aufstellen kann:

$$n(\text{Sb—C1}) > n(\text{Sb—X2}) > n(\text{Sb—X1}) \gg n(\text{Sb} \cdot \cdot \text{Z}') >$$

$$n(\text{Sb} \cdot \cdot \text{X1}''') > n(\text{Sb} \cdot \cdot \text{X2}'')$$

In Übereinstimmung mit Befunden an Halogenoantimonaten(III) [74] nimmt die Stärke n der intermolekula-

ren Antimon-Halogen-Wechselwirkungen vom Chlor- zum Iod-Derivat hin zu (Tab. 4c). Damit geht jedoch nur bei X2 eine Schwächung der intramolekularen Bindung einher (Tab. 4b); die Bindung Sb—X1 hingegen wird beim Übergang von **1** zu **3** eher stärker. Dies könnte auf den zunehmenden Abstand Sb · · E' des Antimonatoms zur Ebene des *trans* zu X1 koordinierten Arenringes zurückgeführt werden.

Die Dihalogen(phenyl)stibane **1** bis **3** und die Halogeno-Anionen aus den Salzen **4** bis **9** weisen in *trans*-Stellung zu den Phenyl-Substituenten einen außergewöhnlich langen oder überhaupt keinen „sekundären“ Sb · · X-Kontakt auf (Abb. 4 u. 5). Unserer Ansicht nach ist das σ^* -Orbital der Sb—C-Bindung aufgrund der kleineren Elektronegativitätsdifferenz weniger stark am Antimonatom lokalisiert und stellt deshalb im Vergleich zu $\sigma^*(\text{Sb—X})$ den schlechteren Akzeptor dar.

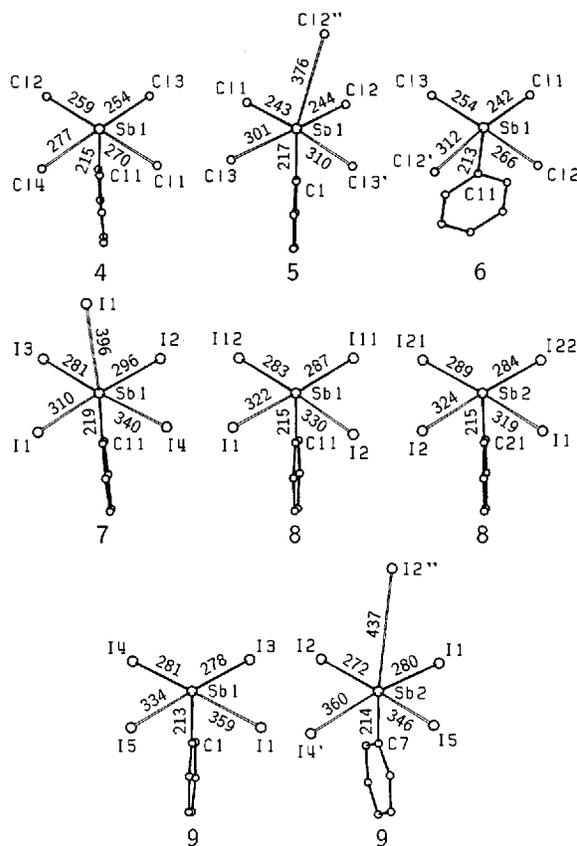


Abb. 5 Koordination der Antimonatome in den Halogenoanionen der Verbindungen **4** bis **9**

Die Zeichnungen [32] und Abstandsangaben (pm) beruhen auf den in der Datenbank CSD [34] gespeicherten bzw. bei **7** und **8** auf publizierten Strukturparametern; Hinweise zur Art der Darstellung sind der Legende von Abb. 4 zu entnehmen.

Beim Vergleich mit den bisher strukturell untersuchten *Menshutkin*-Komplexen (Tab. 6) fällt auf, daß nicht in allen Verbindungen die längste „primäre“ Sb—X-Bindung *trans* zum Sb · · Aren-Kontakt steht. Allerdings unterscheiden sich die zitierten Addukte zum Teil hinsichtlich ihrer Assoziation über Halogen-Brücken und damit in der Anzahl der von einem Anti-

monatom ausgehenden „sekundären“ Bindungen; bei einigen Derivaten sind sogar beide Seiten *desselben* Arenringes an unterschiedliche Antimonatome koordiniert. Darüber hinaus variiert der Charakter der *schwachen* Bindung zum organischen Liganden mit der Koordination von η^6 nach η^3 bzw. η^2 . Eindeutige Korrelationen zwischen den Abständen in den mehr oder weniger linearen Fragmenten $E \cdot \cdot Sb - X(trans)$ oder $Z \cdot \cdot Sb - X(trans)$ sind demnach nicht zu erkennen.

Präparativer Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter einer Atmosphäre von nachgereinigtem (BTS-Katalysator, Phosphor(V)-oxid) Argon durchgeführt, die Lösungsmittel nach üblichen Verfahren absolutiert und mit Argon gesättigt. Die Raman- und Massenspektren wurden mit den Geräten PHO der Firma CODERG, Paris bzw. MAT 711 der Firma VARIAN, Darmstadt aufgenommen.

Dichlor(phenyl)stiban (1)

Darstellung. Man erhitzt bei Zimmertemperatur vereinigte Lösungen von 38,7 g (110 mmol) Triphenylstiban und 50,2 g (220 mmol) destilliertem Antimon(III)-chlorid in je 80 ml Diethylether zunächst 40 h unter Rückfluß, rührt den Ansatz noch einmal die gleiche Zeit bei +20 °C, filtriert die durch geringe Mengen Feststoff verunreinigte hellbraune Lösung und entfernt dann das Solvens im Vakuum bei Zimmertemperatur; Zugabe von wenig Trichlormethan führt bei -20 °C zur Kristallisation des zunächst zähflüssigen Rückstandes. Nach dem Abpipettieren der überstehenden Flüssigkeit kristallisiert man aus dem gleichen Lösungsmittel um (+20/-60 °C). Ausbeute 63,3 g (235 mmol); 71%.

Charakterisierung. Schmp. +57... +60 °C; farblos, hydrolyseempfindliche Kristalle.

Ausgewählte Fragmente aus dem Massenspektrum (80 eV; Quelle bei 450 K; Einlaß bei 380 K; relative Intensitäten in Klammern): 268(71) (M^+); 233(47); 191(26); 156(100%).

Ramanspektrum [kristalline Probe in einer Glaskapillare unter Argon; Erregerlinie 488 nm; cm^{-1} ; sehr stark (vs); stark (s); mittel (m); schwach (w); sehr schwach (vw)]: 448 w; 331 vs; 303 vs; 254 m; 216 m; 208 m; 138 s; 126 s; 108 m; 89 s; 61 s.

Dibrom(phenyl)stiban (2)

Darstellung. Man versetzt 3,00 g (11,1 mmol) Dichlor(phenyl)stiban (1) mit 6,00 g (22,2 mmol) Phosphor(III)-bromid, rührt den Ansatz 20 h bei Zimmertemperatur, destilliert dann die bei +20 °C flüchtigen Bestandteile im Vakuum ab, nimmt den Rückstand mit 10 ml Dichlormethan auf und läßt bei -50 °C auskristallisieren. Aus der abpipettierten, eingeengten Mutterlauge kann bei -78 °C eine weitere Kristallfraktion gewonnen werden. Ausbeute 3,51 g (9,8 mmol); 88%.

Charakterisierung. Schmp. +67... +69 °C; farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle.

Ausgewählte Fragmente aus dem Massenspektrum (70 eV; Quelle bei 440 K; Einlaß bei 360 K): 358(23) (M^+); 281(5); 279(67); 198(100%).

Ramanspektrum (kristalline Probe in einer Glaskapillare unter Argon; Erregerlinie 514 nm): 443 w; 250 w; 235 s; 216 vs; 196 s; 191 s; 115 m; 93 w; 83 s; 59 w.

Diiod(phenyl)stiban (3)

Darstellung (vgl. [20]). Man löst 3,00 g (11,1 mmol) Dichlor(phenyl)stiban (1) bei 0 °C in wenig konzentrierter Salzsäure und tropft solange konzentrierte wäßrige Natriumiodid-Lösung zum Ansatz, bis sich kein weiterer gelber Niederschlag mehr abscheidet. Das Pulver wird aus *n*-Pentan (+20/-60 °C) umkristallisiert. Ausbeute 3,89 g (8,6 mmol); 78%.

Charakterisierung. Schmp. +60... +62 °C, säulenförmige, gelbe, im Laserlicht zersetzliche Kristalle.

Ausgewählte Fragmente aus dem Massenspektrum (70 eV; Quelle bei 435 K; Einlaß bei 320 K): 452(38) (M^+); 375(6%); 325(100%).

Die Berechnungen wurden an der Anlage CYBER 170-835 des Rechenzentrums der Universität Stuttgart durchgeführt. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, W-5300 Bonn-Bad Godesberg, dem Fonds der Chemischen Industrie, W-6000 Frankfurt a.M. und der Hoechst AG, W-6230 Frankfurt a.M.-Höchst für finanzielle Unterstützung sowie den Herren Dr. *W. Rozdzinski* und Prof. Dr. *J. Weidlein*, Universität Stuttgart für ihre Hilfe bei der Aufnahme der Massen- bzw. Raman-spektren, Herrn Prof. Dr. *U. Müller*, Philipps-Universität Marburg für wertvolle Diskussionen.

Literatur

- [1] Vorberichte: *G. Becker, O. Mundt, H. Stadelmann, H. Thurn*, Z. Kristallogr. **182** (1988) 16; *G. Becker, O. Mundt* in *B. Krebs* (Hrsg.): Unkonventionelle Wechselwirkungen in der Chemie metallischer Elemente, VCH, Weinheim 1992, S. 199
- [2] VI. Mitteilung: *G. Becker, O. Mundt, H. Stadelmann*, Z. anorg. allg. Chem. **580** (1990) 139
- [3] *H. von Benda*, Z. Kristallogr. **151** (1980) 271
- [4] *A. A. Udovenko, L. M. Volkova*, Koord. Khim. **7** (1981) 1763; Soviet J. Coord. Chem. **7** (1981) 879
- [5] *J. F. Sawyer, R. J. Gillespie*, Progr. Inorg. Chem. **34** (1986) 65
- [6] *H. Schmidbauer, R. Nowak, O. Steigelmann, G. Müller*, Chem. Ber. **123** (1990) 1221
- [7] *D. Mootz, V. Händler*, Z. anorg. allg. Chem. **533** (1986) 23
- [8] *I. M. Vezzosi, A. F. Zanolì, L. P. Battaglia, A. B. Corradi*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1988**, 191
- [9] *P. Jutzi*, Adv. Organomet. Chem. **26** (1986) 217
- [10] *S. P. Bone, D. B. Sowerby*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1979**, 1430
- [11] *G. Becker, M. Sachs*, unveröffentlicht
- [12] *M. Hall, D. B. Sowerby*, J. Organomet. Chem. **347** (1988) 59
- [13] *H. Preut, F. Huber, G. Alonzo*, Acta Crystallogr. **C43** (1987) 46
- [14] *W. S. Sheldrick, C. Martin*, Z. Naturforsch. **B46** (1991) 639
- [15] *J. von Seyerl, O. Scheidsteger, H. Berke, G. Huttner*, J. Organomet. Chem. **311** (1986) 85
- [16] *M & T Chemicals Inc.*, NL-PA 6505216, [C.A. **64** (1966) 9766d].
- [17] *M. Nunn, D. B. Sowerby, D. M. Wesolek*, J. Organomet. Chem. **251** (1983) C45
- [18] *M. Wieber, D. Wirth, I. Fetzer*, Z. anorg. allg. Chem. **505** (1983) 134

- [19] *A. Hinke, W. Kuchen*, Phosphorus Sulfur **15** (1983) 93
- [20] *H. Schmidt*, Liebigs Ann. Chem. **421** (1920, Nachdr. 1955) 174
- [21] *J. A. Ibers, W. C. Hamilton* (Hrsgg.), International Tables for X-ray Crystallography, Bd. IV, Kynoch Press, Birmingham 1974, S. 47
- [22] *A. I. Kitaigorodskii*, Organic Chemical Crystallography, Consultants Bureau, New York 1961
- [23] *L. Pauling*, Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1976
- [24] *P. Main, L. Lessinger, M. M. Woolfson*, MULTAN77, York/GB, Department of Physics, University of York 1977
- [25] *J. M. Stewart* (Hrsg.), The XRAY System — Version of 1976, Technical Report TR-446; College Park, Maryland/USA, Computer Science Center, University of Maryland 1976
- [26] *D. T. Cromer, J. B. Mann*, Acta Crystallogr. **A24** (1968) 321
- [27] *R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson*, J. Chem. Phys. **42** (1965) 3175
- [28] *W. C. Hamilton*, Acta Crystallogr. **12** (1959) 609
- [29] *M. Hall, M. Nunn, M. J. Begley, D. B. Sowerby*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1986**, 1231
- [30] *W. Klyne, V. Prelog*, Experientia **16** (1960) 521
- [31] *N. W. Alcock*, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **15** (1972) 1
- [32] *C. K. Johnson*, OR TEP-II: A FORTRAN Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations (ORNL-5138), Oak Ridge, Tennessee/USA, Oak Ridge National Laboratory 1976
- [33] *E. A. Adams, J. W. Kolis, W. T. Pennington*, Acta Crystallogr. **C46** (1990) 917
- [34] Cambridge Crystallographic Data Centre (Hrsg.), Cambridge Structural Database, Cambridge, University Chemical Laboratory 07/1991
- [35] *G. Cazzoli, W. Caminati*, J. Mol. Spectrosc. **62** (1976) 1
- [36] *S. Konaka, M. Kimura*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **46** (1973) 413
- [37] *A. Almennigen, T. Bjorvatten*, Acta Chem. Scand. **17** (1963) 2573
- [38] *U. Müller, E. Conradi*, Z. Kristallogr. **176** (1986) 233
- [39] *E. Conradi, U. Müller*, Z. Kristallogr. **176** (1986) 263
- [40] *H. Jagodzinski*, Acta Crystallogr. **2** (1949) 201
- [41] *J. Trotter, T. Zobel*, Z. Kristallogr. **123** (1966) 67
- [42] *S. Pohl, W. Saak*, Z. Kristallogr. **169** (1984) 177
- [43] *R. Enjalbert, J. Galy*, Acta Crystallogr. **B36** (1980) 914
- [44] *D. W. Cushen, R. Hulme*, J. Chem. Soc. **1964**, 4162
- [45] *A. Lipka*, Acta Crystallogr. **B35** (1979) 3020
- [46] *D. W. Cushen, R. Hulme*, J. Chem. Soc. **1962**, 2218
- [47] *H. Bärnighausen*, match **9** (1980) 139
- [48] *T. Hahn* (Hrsg.), International Tables for Crystallography, Bd. A, Space Group Symmetry, 2. Aufl., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/NL 1989
- [49] *H. Schmidbaur, J. M. Wallis, R. Nowak, B. Huber, G. Müller*, Chem. Ber. **120** (1987) 1837
- [50] *L. Korte, A. Lipka, D. Mootz*, Z. anorg. allg. Chem. **524** (1985) 157; *H. Schmidbaur, R. Nowak, A. Schier, J. M. Wallis, B. Huber, G. Müller*, Chem. Ber. **120** (1987) 1829
- [51] *H. Schmidbaur, R. Nowak, B. Huber, G. Müller*, Organometallics **6** (1987) 2266
- [52] *A. Demaldé, A. Mangia, M. Nardelli, G. Pelizzi, M. E. Vidoni Tani*, Acta Crystallogr. **B28** (1972) 147
- [53] *R. Hulme, D. J. E. Mullen*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 802
- [54] *A. Lipka*, Z. anorg. allg. Chem. **440** (1978) 224
- [55] *A. Lipka*, Z. anorg. allg. Chem. **466** (1980) 195
- [56] *A. Lipka, D. Mootz*, Z. anorg. allg. Chem. **440** (1978) 217
- [57] *D. Mootz, V. Händler*, Z. anorg. allg. Chem. **521** (1985) 122
- [58] *R. Hulme, J. T. Szymański*, Acta Crystallogr. **B25** (1969) 753
- [59] *A. Lipka, D. Mootz*, Z. Naturforsch. **B37** (1982) 695
- [60] *H. Schmidbaur, R. Nowak, O. Steigelmann, G. Müller*, Chem. Ber. **123** (1990) 19
- [61] *G. Bombieri, G. Peyronel, I. M. Vezzosi*, Inorg. Chim. Acta **6** (1972) 349
- [62] *S. Pohl, W. Saak, D. Haase*, Angew. Chem. **99** (1987) 462
- [63] *P. F. Rodesiler, T. Auel, E. L. Amma*, J. Am. Chem. Soc. **97** (1975) 7405
- [64] *H. Schmidbaur*, Angew. Chem. **97** (1985) 893
- [65] *O. Hassel, K. O. Strømme*, Acta Chem. Scand. **12** (1958) 1146
- [66] *O. Hassel, K. O. Strømme*, Acta Chem. Scand. **13** (1959) 1781
- [67] *C. K. Prout, J. D. Wright*, Angew. Chem. **80** (1968) 688
- [68] *S. Mitani*, Kyoto Dai. Gen. J. G. K. K. Yoshi **20** (1968) 125; zitiert nach [34], Reference Code DUPCIA
- [69] *L. Pauling*, J. Am. Chem. Soc. **51** (1929) 1010; **69** (1947) 542
- [70] *F. W. B. Einstein, A. C. MacGregor*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1974**, 778
- [71] *H.-B. Bürgi*, Angew. Chem. **87** (1975) 461
- [72] *A. Lipka*, Z. Kristallogr. **159** (1982) 88
- [73] *U. Ensinger, W. Schwarz, A. Schmidt*, Z. Naturforsch. **B37** (1982) 1584
- [74] *T. L. Hendrixson, M. A. ter Horst, R. A. Jacobson*, J. Crystallogr. Spectrosc. Res. **20** (1990) 105

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. G. Becker
Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55
W-7000 Stuttgart 80, Bundesrepublik Deutschland