

Synthesen und Kristallstrukturanalysen von Tetraalkylphosphonium-, -arsonium- und -stiboniumtriiodiden

H. J. Breunig*, M. Denker, K. H. Ebert und E. Lork

Bremen, Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Oktober 1996.

Professor Walter Siebert zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Die Reaktion von Me_4EI ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$), Me_3EtSbI , $\text{Me}_2\text{Et}_2\text{SbI}$, MeEt_3SbI oder Et_4SbI mit I_2 im Substanzgemisch ohne Lösungsmittel führt zu den entsprechenden Triiodiden Me_4EI_3 ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$), $\text{Me}_3\text{EtSbI}_3$, $\text{Me}_2\text{Et}_2\text{SbI}_3$, $\text{MeEt}_3\text{SbI}_3$ oder Et_4SbI_3 . Me_4SbI_3 entsteht in reversibler Re-

aktion durch Zugabe von I_2 zu $(\text{Me}_4\text{Sb})_3\text{I}_8$ oder durch Umsetzung einer ethanolischen Lösung von Me_4SbI mit einer Lösung von Iod in Benzol. Über die Kristallstrukturen von Me_4EI_3 ($\text{E} = \text{P}, \text{Sb}$) und $\text{Me}_3\text{EtSbI}_3$ und die Synthese der neuen Verbindungen wird berichtet.

Syntheses and Crystal Structure Analyses of Tetraalkyl Phosphonium, Arsonium, and Stibonium Triiodides

Abstract. The reaction of Me_4EI ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$), Me_3EtSbI , $\text{Me}_2\text{Et}_2\text{SbI}$, MeEt_3SbI , or Et_4SbI with I_2 in absence of solvent gives Me_4PI_3 ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$), $\text{Me}_3\text{EtSbI}_3$, $\text{Me}_2\text{Et}_2\text{SbI}_3$, $\text{MeEt}_3\text{SbI}_3$, or Et_4SbI_3 . Me_4SbI_3 is formed in a reversible reaction by addition of I_2 to $(\text{Me}_4\text{Sb})_3\text{I}_8$ or by reaction of a solution of Me_4SbI in ethanol with I_2 in benzene. The crystal

structures of Me_4EI_3 ($\text{E} = \text{P}, \text{Sb}$), and $\text{Me}_3\text{EtSbI}_3$ and the syntheses of the novel compounds are reported.

Keywords: Tetraalkyl phosphonium triiodide; tetraalkyl arsonium triiodide; tetraalkyl stibonium triiodide; crystal structures

1 Einleitung

Unlängst berichteten wir in einer kurzen Mitteilung [1] über die Synthese und Struktur von $(\text{Me}_4\text{Sb})_3\text{I}_8$, einer Verbindung, die beim Vermischen von Me_4SbI und Iod und Lösen in Ethanol in Form golden glänzender Kristalle erhalten wird. Ungewöhnlich an der Struktur dieses Polyiodids ist die Anordnung der Iodatome zu linearen Ketten. Die Reaktion von Me_4AsI mit Iod ergibt hingegen Me_4AsI_3 , eine rotviolette kristalline Verbindung, die aus Tetramethylarsoniumkationen und diskreten Triiodid-Anionen mit linearer Struktur aufgebaut ist [1]. Wir berichten nun ergänzend über diese Verbindungen sowie über die Synthese und die Kristallstrukturen der zum Vergleich

hergestellten Triiodide Me_4PI_3 und Me_4SbI_3 . Um zu prüfen, wie sich eine Erniedrigung der Symmetrie und die verstärkte Abschirmung der Stiboniumkationen beim Ersatz der Methyl- durch Ethylgruppen auswirken, stellten wir auch Stiboniumiodide des Typs $\text{Me}_n\text{Et}_{(4-n)}\text{SbI}$ ($n = 0-3$) her und untersuchten deren Reaktionen mit Iod. Dabei entstand in keinem Fall eine Iodkettenverbindung, sondern es bildeten sich stets rotviolette Triiodide. Am Beispiel von $\text{Me}_3\text{EtSbI}_3$ wurde auch die Kristallstruktur eines solchen gemischt substituierten Stiboniumtriiodids untersucht.

2 Ergebnisse und Diskussion

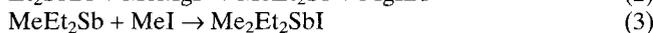
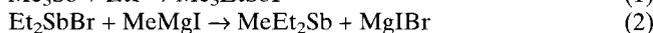
2.1 Synthese von Me_3EtSbI , $\text{Me}_2\text{Et}_2\text{SbI}$ und MeEt_3SbI

Zur Herstellung der neuartigen gemischten Alkylstiboniumiodide wurden die entsprechenden tert. Stibane mit Methyl- oder Ethyliodid umgesetzt. Die Gleichungen (1) bis (4) geben einen Überblick über die einfach und in guten Ausbeuten verlaufenden Syn-

* Korrespondenzadresse:

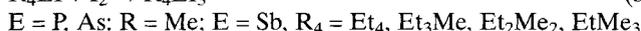
Prof. Dr. H. J. Breunig
Universität Bremen
Institut für Anorganische und Physikalische Chemie
Postfach 330 440
D-28334 Bremen

thesen. Die gemischten Stiboniumiodide sind farblose Verbindungen, die aus Ethanol gut kristallisieren.



2.2 Synthese und Eigenschaften von Me_4EI_3 ($E = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$), $\text{Me}_3\text{EtSbI}_3$, $\text{Me}_2\text{Et}_2\text{SbI}_3$, $\text{MeEt}_3\text{SbI}_3$ und Et_4SbI_3

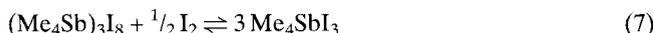
Die Triiodide Me_4EI_3 ($E = \text{P}, \text{As}$), $\text{Me}_3\text{EtSbI}_3$, $\text{Me}_2\text{Et}_2\text{SbI}_3$, $\text{MeEt}_3\text{SbI}_3$ und Et_4SbI_3 entstehen nach Gleichung (5) durch Vermischen äquivalenter Mengen des entsprechenden Iodids mit festem Iod und nachfolgende Kristallisation aus Ethanol.



Kristalle von Me_4SbI_3 bilden sich nach Gleichung (6), wenn eine benzolische Iodlösung, die das Halogen im Überschuß enthält, zu einer Lösung von Me_4SbI in Ethanol gegeben wird [2].



Entsprechend der Gleichung (7) kann auch $(\text{Me}_4\text{Sb})_3\text{I}_8$ durch Zugabe von I_2 in Me_4SbI_3 umgewandelt werden.



Diese Reaktion ist reversibel. Die Kristalle von Me_4SbI_3 verlieren leicht Iod und es entsteht wieder $(\text{Me}_4\text{Sb})_3\text{I}_8$. Präparativ läßt sich die Rückreaktion am besten nach Gleichung (8) durch Zugabe von Me_4SbI zu Me_4SbI_3 realisieren.



Alle Triiodide sind tieffarbige Verbindungen. Me_4PI_3 und Me_4AsI_3 bilden rotviolette Kristalle, die sich visuell nur in Nuancen unterscheiden. Die Kristalle von Me_4SbI_3 sind schwarzviolett. Sie unterscheiden sich deutlich von den golden glänzenden Kristallen von $(\text{Me}_4\text{Sb})_3\text{I}_8$. Die gemischten Ethylmethylstiboniumtriiodide sind teilweise recht niedrig schmelzende Festkörper von braunvioletter Farbe.

Zur Untersuchung des Farbverhaltens wurden am Beispiel von Me_4PI_3 , Me_4AsI_3 , Me_4SbI_3 und $(\text{Me}_4\text{Sb})_3\text{I}_8$ diffuse Reflexionsspektren der Festkörper im UV/VIS-Bereich aufgenommen. Die Spektren sind in der Abb. 1 wiedergegeben. Entsprechend dem visuellen Befund sind die Absorptionen von Me_4PI_3 und Me_4AsI_3 sehr ähnlich. Sie enden im langwelligen Bereich mit einem Maximum bei 570 nm und einer abfallenden Kante, die bis ca. 750 nm reicht. Beim Übergang zu den Antimonverbindungen zeigt sich die Farbvertiefung an einer deutlichen bathochromen Verschiebung der Absorptionen im langwelligen Be-

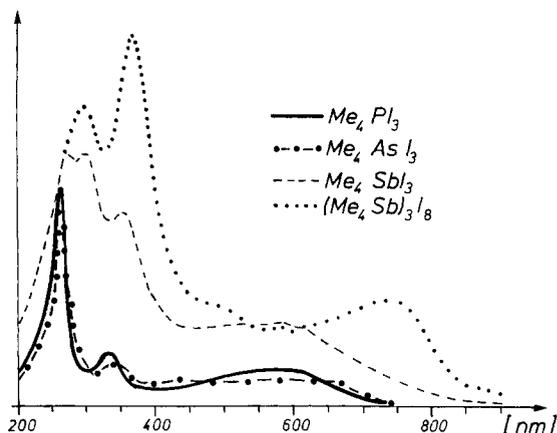


Abb. 1 Diffuse Reflexionsspektren von festem Me_4PI_3 , Me_4AsI_3 , Me_4SbI_3 und $(\text{Me}_4\text{Sb})_3\text{I}_8$

reich. Im Spektrum von $(\text{Me}_4\text{Sb})_3\text{I}_8$ tritt ein zusätzliches Maximum bei 750 nm auf.

In Lösung zeigen die UV/VIS Spektren der Triiodide die typischen Absorptionen von Triiodid-Anionen mit Maxima bei 290 und 387 nm.

Die Verbindungen Me_4PI_3 , $\text{Me}_3\text{EtSbI}_3$, Me_4SbI_3 und $(\text{Me}_4\text{Sb})_3\text{I}_8$ wurden auch raman-spektroskopisch untersucht. Nur im Fall der Triiodide erscheinen intensive Signale der symmetrischen Valenzschwingungen der Anionen nahe bei 110 cm^{-1} . Zusätzlich wurden Obertöne dieser Schwingung beobachtet. Im Fall der Iodkettenverbindung treten breite Banden geringer Intensität bei 138 cm^{-1} und 106 cm^{-1} auf.

2.3 Kristallstrukturen von Me_4PI_3 , Me_4SbI_3 und $\text{Me}_3\text{EtSbI}_3$

Die kristallographischen Daten von Me_4PI_3 , Me_4SbI_3 und $\text{Me}_3\text{EtSbI}_3$ befinden sich in der Tab. 1. Tab. 2 enthält die Lage- und Temperaturparameter. Das Triiodid Me_4PI_3 besteht ebenso wie die isostrukturelle Verbindung Me_4AsI_3 [1] aus zwei unabhängigen tetraedrischen Kationen und drei Arten von gestreckten Triiodid-Anionen von denen zwei zentrosymmetrisch aufgebaut sind. Die Struktur der Ionen und die Kristallstruktur sind in Abb. 2 wiedergegeben. Die Iod-Iod-Bindungsabstände liegen zwischen 290,4(1) und 295,0(5) pm in einem für Triiodidanionen typischen Bereich [3]. Die Kationen sind in z-Richtung gestapelt und von Anionen umgeben, die teilweise in dieser Richtung teilweise aber auch senkrecht dazu ausgerichtet sind. Kontakte zwischen endständigen und zentralen Iodatomen benachbarter Triiodide, die mit Abständen von 378 und 400 innerhalb der van-der-Waals-Grenze liegen ($\sum r. v. d. W. 2\text{I} = 420\text{ pm}$ [4]), verknüpfen die Anionen zu einer lockeren Raumnetzstruktur. Beim Übergang von Me_4PI_3 bzw. Me_4AsI_3 zur entsprechenden Stiboniumverbindung verändert sich der Strukturtyp erheblich. Die Abb. 3 zeigt die

Struktur der tetraedrischen Kationen und der gestreckten, nicht zentrosymmetrischen Anionen von Me_4SbI_3 sowie die Anordnung der Ionen im Kristall. Die Kationen sind in z-Richtung gestapelt und von Triiodiden umgeben, die alle senkrecht zur Stapelrichtung liegen. Ein besonderes Merkmal ist die Assoziation der Anionen zu Dimeren des Typs $(\text{I}_3 \cdots \text{I}_3)^{2-}$ mit $\text{I} \cdots \text{I}$ -Kontaktabständen von 366,1 pm. In den dimeren Einheiten sind die Triiodide geringfügig gegeneinander parallelverschoben, so daß eine stufenförmige Anordnung resultiert. Derartige Paare von I_3^- -Ionen werden auch im Fall der schwarzen Verbindung $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{I}_3$ beschrieben [3]. Bemerkenswert sind auch die Kontakte zwischen den Kationen und den Anionen. Jeweils zwei Tetraederflächen der Kationen sind von Iod-Atomen überkappt. Die entsprechenden $\text{Sb} \cdots \text{I}$ -Abstände betragen 411,0 bzw. 413,5 pm. Diese Distanzen sind etwas

kürzer als die Summe der van der Waals-Radien von Antimon und Iod, die mit 430 pm angegeben wird [4]. Die Vernetzung der Schweratome führt zu Schichten, die parallel zur x,y-Ebene aufgespannt werden.

Um zu prüfen, wie sich eine Symmetrierniedrigung und eine verstärkte Abschirmung des Kations auswirkt, wurde auch die Kristallstruktur von $\text{Me}_3\text{EtSbI}_3$ untersucht. Die Struktur der Ionen und die Elementarzelle zeigt die Abb. 4. Man erkennt wiederum Stapel aus tetraedrische Kationen und zentrosymmetrische Anionen senkrecht zur Stapelrichtung. Die endständigen Iodatome der umgebenden Anionen befinden sich über zwei der Tetraederflächen der Kationen in $\text{Sb} \cdots \text{I}$ -Kontaktabständen von 406,9 bzw. 407,7 pm. Durch diese Kontakte entstehen gewinkelte $(\text{Sb} \cdots \text{I}_3 \cdots)_x$ -Ketten, die zu Schichten parallel zur xy-Ebene zusammentreten.

Tabelle 1 Kristallographische Daten von Me_4PI_3 , Me_4SbI_3 und $\text{Me}_3\text{EtSbI}_3$

	Me_4PI_3	Me_4SbI_3	$\text{Me}_3\text{EtSbI}_3$
Empirische Formel	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{I}_3\text{P}$	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{I}_3\text{Sb}$	$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{I}_3\text{Sb}$
Kristallform und -farbe	rotviolett	schwarzviolette Polyeder	rotes Rechteck
Kristallgröße (mm)	0,5 × 0,5 × 0,4	0,2 × 0,2 × 0,2	1,0 × 0,3 × 0,2
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal	orthorhombisch
Raumgruppe	$\text{P4}_2/\text{m}$	$\text{I4}_1\text{cd}$	Pnmm
Gitterkonstanten	a = 14,897(2) Å c = 13,653(3) Å	a = 17,864(1) Å c = 15,131(2) Å	a = 12,197(2) Å b = 14,619(3) Å c = 7,558(2) Å
Zellvolumen	$V = 3028,7(9) \text{ Å}^3$	$V = 4828,6(7) \text{ Å}^3$	$V = 1347,6(5) \text{ Å}^3$
Besetzungszahl	Z = 10	Z = 16	Z = 4
Molare Masse	471,8	562,59	573,1
Dichte (berechnet)	2,586 Mg/m ³	3,096 Mg/m ³	2,825 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	7,807 mm ⁻¹	9,895 mm ⁻¹	8,868 mm ⁻¹
F(000)	2100	3936	1002
R-Werte (beob. Daten)	R = 3,34% wR = 4,11%	R = 3,21% wR ₂ = 7,10%	R = 5,85% wR = 7,33%
R-Werte (alle Daten)	R = 5,70% wR = 5,23%	R = 4,11% wR ₂ = 7,32%	R = 7,73% wR = 9,86%
Verfeinerungsgütefaktoren	GooF = 0,91	GooF = 0,947	GooF = 1,16
Meßbereich:	-1 ≤ h ≤ 19 -1 ≤ k ≤ 19 -1 ≤ l ≤ 17	-1 ≤ h ≤ 23 -1 ≤ k ≤ 23 -1 ≤ l ≤ 19	-1 ≤ h ≤ 15 -18 ≤ k ≤ 18 -1 ≤ l ≤ 9
gemessene Reflexe	4919	3444	3861
unabhängige Reflexe	3630	1538	1666
R _{int.} (%)	1,56	3,98	9,11
signifikante Reflexe	2294 (F > 6σF)	1538	1666 (F > 4σF)
Lösung	direkte Methoden	direkte Methoden	direkte Methoden
Absorptionskorrektur	DIFABS [6]	semiempirisch	nicht durchgeführt
Reflexe/Parameterverhältnis	22,5	20,8	32,1
Verfeinerung an	F	F ²	F
Absolutstrukturparameter	-	0.1(2)	-

Allgemeines: Meßgerät, Siemens P4; 2θ-Bereich: 5–55°; Graphitmonochromator, MoKα; Meßmethode: ω/2θ scan 3 Referenzreflexe alle 197 Reflexe gemessen; Berechnungen erfolgten für Me_4PI_3 und $\text{Me}_3\text{EtSbI}_3$ mit dem SIEMENS SHELXTL PLUS(VMS) Programmpaket [7]. Für die Berechnung von Me_4SbI_3 wurde SHELXL-93 verwendet [8]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59435, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tabelle 2 Lage- und Temperaturparameter ($\times 10^4$) von Me_4PI_3 , Me_4SbI_3 und $\text{Me}_3\text{EtSbI}_3$ mit Standardabweichung

Me_4PI_3	x	y	z	U(eq) ^{a)}
I(1)	4353(1)	1908(1)	0	31(1)
I(2)	4322(1)	1921(1)	2140(1)	37(1)
I(3)	2146(1)	5989(1)	0	32(1)
I(4)	2862(1)	4145(1)	0	43(1)
I(5)	1445(1)	7810(1)	0	37(1)
I(6)	0	0	0	36(1)
I(7)	1593(1)	1152(1)	0	42(1)
P(1)	783(1)	2968(1)	1517(6)	44(3)
C(1)	424(5)	3650(6)	808(18)	36(5)
C(2)	523(6)	3478(5)	3650(6)	39(2)
C(3)	1966(5)	2803(6)	2406(6)	42(3)
C(4)	224(6)	1912(6)	2466(7)	49(3)
C(5)	5549(6)	4195(6)	1743(8)	55(3)
P(2)	5000	5000	2500	35(1)

Me_4SbI_3

I(1)	1890(1)	1901(1)	680(1)	21(1)
I(2)	657(1)	786(1)	671(4)	33(1)
I(3)	3074(1)	3025(1)	665(1)	24(1)
Sb(1)	3161(1)	-34(1)	660(3)	23(1)
C(1)	3862(6)	901(6)	808(18)	36(5)
C(2)	2559(10)	20(7)	-524(9)	37(7)
C(3)	2434(9)	-61(6)	1744(9)	12(3)
C(4)	3887(7)	-951(6)	554(20)	40(5)

$\text{Me}_3\text{EtSbI}_3$

Sb(1)	1823(1)	1970(1)	0	42(1)
C(1)	2678(8)	1660(8)	-2354(16)	53(3)
C(2)	325(12)	1232(14)	0	67(6)
C(3)	1553(25)	3399(12)	0	94(10)
C(4)	447(26)	3635(18)	0	130(16)
I(1)	5000	5000	0	41(1)
I(2)	4920(1)	3006(1)	0	53(1)
I(3)	5000	0	0	43(1)
I(4)	7242(1)	708(1)	0	66(1)

^{a)} äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen Uij Tensors

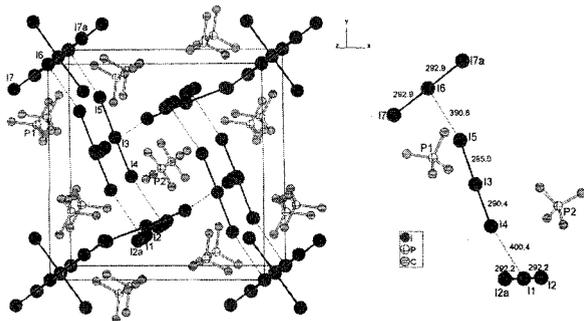


Abb. 2 Kristallstruktur von Me_4PI_3 , rechts Darstellung der unabhängigen Ionen

Abstände [pm]: P-C 177,5(9)–178,5(7), I(1)–I(2) 292,2(1), I(3)–I(4) 290,4(1), I(3)–I(5) 295,0(1), I(6)–I(7) 292,9(1), Winkel(°): (C–P–C 107,8(4)–111,0(4), I(2)–I(1)–I(2a) 178,1(1), I(4)–I(3)–I(5) 179,2(1), I(7)–I(6)–I(7a) 180,0(1) I---I Kontaktabstände: 378–400 pm

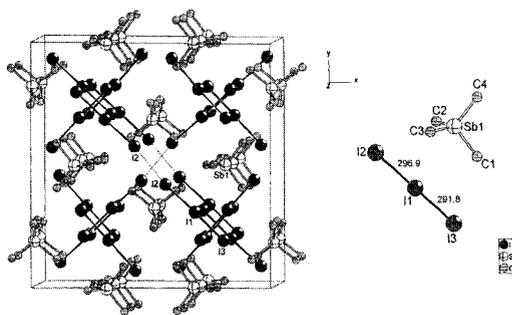


Abb. 3 Kristallstruktur von Me_4SbI_3 , rechts Darstellung der Ionen

Abstände [pm]: Sb–C 209,2(7)–209,9(7), I(1)–I(2) 296,86(9), I(1)–I(3) 291,79(8); Winkel(°): C–Sb–C 105,2(4)–115,2(8), I(2)–I(1)–I(3) 178,45(6) I---I Kontaktabstände: 366,1 pm

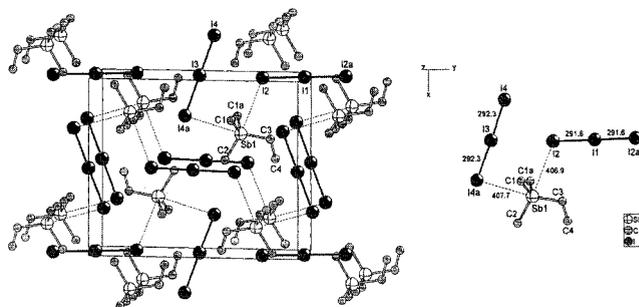


Abb. 4 Kristallstruktur von $\text{Me}_3\text{EtSbI}_3$, rechts Darstellung der unabhängigen Ionen

Abstände [pm]: Sb–C 211,1(12)–212,1(16), C(3)–C(4) 139,3(44), I(1)–I(2) 291,6(1), I(3)–I(4) 292,3(1); Winkel (°): C–Sb–C 106,8(5)–114,8(6), I(2)–I(1)–I(2a) und I(4)–I(3)–I(4a) 180,0(1)

3 Experimenteller Teil

Die NMR-Messungen sind mit dem Gerät WH-360 der Fa. Bruker durchgeführt worden. Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit dem Spektrometer MAT 8222 der Fa. Finnigan MAT. Die experimentellen Daten zu den Röntgenstrukturanalysen befinden sich in der Tab. 1.

Tetramethylphosphoniumtriiodid. Zu 1,67 g (7,66 mmol) Me_4PI werden 1,94 g (7,65 mmol) I_2 gegeben. Das Gemisch wird vermengt. Dabei tritt ein Farbwechsel von weiß über braun nach graugrün auf. Das Gemisch wird noch 2 h gerührt und dann in wenig siedendem Ethanol gelöst. Es entsteht eine braunrote Lösung aus der innerhalb einer Woche bei -24°C 3,46 g (96% d.Th.) violette Nadeln von Me_4PI_3 (Schmelzpunkt 137°C , Zers.) auskristallisieren. Im Gegenlicht sind die Kristalle rot. ^1H -NMR (DMSO- d_6) 1,825 (d), $^2\text{J}_{\text{PH}} = 15,17$ Hz; ^{31}P -NMR $\{^1\text{H}\}$ (DMSO- d_6) 29,3923; MS (FAB \pm , Matrix NBA) m/z (rel. Int. %) FAB pos. 91 (100) Me_4P^+ , FAB neg. 381 (100) I_3^- , 254 (38) I_2^- 127 (80) I^- . UV/VIS (Lösung in Ethanol) Wellenlänge λ_{max} (ϵ) 360 ($5,4 \cdot 10^3$), 290 ($12,9 \cdot 10^3$); (Festkörper) diffuse Reflexion gegen BaSO_4

als Weißstandard λ_{\max} 261, 333, 560 nm. IR (KBr) 2977 schw. 2901 schw. 1415 m, 1388 schw., 1296, m, 979 st., 773 m ν_{as} (PC_4) cm^{-1} . Raman (Festkörper) 110,7 cm^{-1} (ν_s (I_3)). $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{I}_3\text{P}$ (471,83); C 10,15 (ber. 10,18) H 2,53 (ber. 2,56) I 80,33 (ber. 80,69) P 6,51 (ber. 6,54) %.

Tetramethylarsoniumtriiodid. Die Synthese wird wie in [1] beschrieben durchgeführt. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) 1,83 (s). MS (FAB \pm , Matrix Glycerin) m/z (rel. Int. %) FAB pos. 135 (100) Me_4As^+ , FAB neg. 381 (48) I_3^- , 254 (26) I_2^- 127 (100) Γ . UV/VIS (Lösung in Ethanol) Wellenlänge λ_{\max} (e) 359 (4434), 290 (10640); (Festkörper) diffuse Reflexion gegen BaSO_4 als Weißstandard λ_{\max} 263, 334, 585 nm. $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{AsI}_3$ (515,78); C 9,90 (ber. 9,31) H 2,29 (ber. 2,35) I 73,30 (ber. 73,81) %.

Ethyltrimethylstiboniumiodid. Zu 1,10 g (6,6 mmol) Me_3Sb werden bei Raumtemperatur 3,47 g (22,2 mmol) EtI zugegeben. Das Gemisch wird im Dunkeln 3 h unter Rückfluß gerührt. Es entsteht ein weißer Festkörper und die Reaktionslösung wird gelb. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile bei vermindertem Druck verbleiben 1,23 g Me_3EtSbI als hellgelbes Pulver. Durch Umkristallisation aus Ethanol werden 1,01 g (47,4%) Me_3EtSbI in Form weißer Kristallnadeln (Schmelzpunkt 260 °C, Zers.) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) 1,29 (t, 3 H, CH_2CH_3), 1,48 (s, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$), 2,15 (q, 2 H, CH_2CH_3), $^3\text{J} = 8$ Hz; $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) 0,45 ($(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$), 8,81 (CH_2CH_3), 13,93 (CH_2CH_3), MS (FAB \pm , Matrix NBA) m/z (rel. Int. %) FAB pos. 195 (100) Me_3EtSb^+ ; FAB neg. 127 (100) Γ .

Ethyltrimethylstiboniumtriiodid. Zu 0,37 g (1,15 mmol) Me_3EtSbI werden 0,29 g (1,15 mmol) I_2 gegeben. Es entsteht ein dunkelrotes Öl, welches rasch erstarrt. Der Festkörper wird in wenig Ethanol in der Wärme aufgelöst. Innerhalb von 2 Monaten fallen bei -23 °C aus der Lösung 0,37 g (56,1% d. Th.) rotbraune Nadeln von $\text{Me}_3\text{EtSbI}_3$ (Schmelzpunkt 62 °C) aus. Durch Einengen der Mutterlauge können weitere Nadeln gewonnen werden. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) 1,27 (t, 3 H, CH_2CH_3), 1,48 (s, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$), 2,14 (q, 2 H, CH_2CH_3), $^3\text{J} = 8$ Hz; $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) 0,44 ($(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$), 8,88 (CH_2CH_3), 13,88 (CH_2CH_3), MS (FAB \pm , Matrix NBA) m/z (rel. Int. %) FAB pos. 195 (100) Me_3EtSb^+ ; FAB neg. 381 (100) I_3^- , 254 (42) I_2^- , 127 (60) Γ . Raman (Festkörper) 109 cm^{-1} (ν_s (I_3)). $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{I}_3\text{Sb}$ (576,63); C 10,77 (ber. 10,41) H 2,49 (ber. 2,45) %.

Diethylmethylstiban. Zu einer Grignardlösung, die aus 1,35 g (55,4 mmol) Mg und 7,87 g MeI (55,4 mmol) in Diethylether bereitete wurde, werden 13,0 g (50 mmol) Et_2SbBr in Diethylether langsam zugetropft. Zur Vervollständigung der exothermen Reaktion wird noch eine Stunde unter Rückfluß erwärmt. Danach werden langsam 40 ml mit Ar gesättigtes Wasser zugetropft und die Mischung wird gerührt. Die Etherphase wird abgetrennt und über Na_2SO_4 getrocknet. Danach wird die Lösung abgetrennt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand bei 80 °C, 120 mbar destilliert. Man erhält 6,9 g (70,8% d. Th.) Et_2SbMe als farblose selbstentzündliche Flüssigkeit (Lit. [5]; Siedepunkt 58 °C, 2,7 mbar). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) 0,565 (s, 3 H, CH_3Sb), 1,08–1,25 (m, 10 H, CH_2CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6) -3,5 (CH_3Sb), 8,35 (CH_2), 10,7 (CH_3).

Diethylmethylstiboniumiodid. Zu 0,65 g (0,33 mmol) in Et_2MeSb werden 2,28 g (16,1 mmol) MeI zugegeben und die Mischung wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des überschüssigen MeI bei vermindertem Druck verbleiben 1,02 g (91,1%) $\text{Et}_2\text{SbMe}_2\text{I}$ als farbloses Pulver. Durch Umkristallisation aus Ethanol werden farblose Nadeln erhalten (Schmelzpunkt 250 °C, Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) 1,30 (t, 6 H, CH_2CH_3), 1,44 (s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{Sb}$), 2,16 (q, 4 H, CH_2CH_3), $^3\text{J} = 8$ Hz; $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) -1,67 ($(\text{CH}_3)_2\text{Sb}$), 9,12 (CH_2CH_3), 13,05 (CH_2CH_3), MS (FAB \pm , Matrix NBA) m/z (rel. Int. %) FAB pos. 209 (100) $\text{Me}_2\text{Et}_2\text{Sb}^+$; FAB neg. 127 (22) Γ .

Diethylmethylstiboniumtriiodid. Zu 0,158 g (0,47 mmol) $\text{Me}_2\text{Et}_2\text{SbI}$ werden 0,119 g (0,47 mmol) I_2 gegeben. Es bildet sich ein dunkelrotes Öl, das in wenig siedendem Ethanol gelöst wird. Nach dem Abkühlen der Lösung wird mit Petroläther überschichtet. Innerhalb von drei Wochen entstehen bei -24 °C 0,19 g (68% d. Th.) dunkelrote Nadeln von **3** (Schmelzpunkt 14 °C). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) 1,30 (t, 6 H, CH_2CH_3), 1,43 (s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{Sb}$), 2,15 (q, 4 H, CH_2CH_3), $^3\text{J} = 8$ Hz; $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) -1,81 ($(\text{CH}_3)_2\text{Sb}$), 9,05 (CH_2CH_3), 12,95 (CH_2CH_3), MS (FAB \pm , Matrix NBA) m/z (rel. Int. %) FAB pos. 209 (100) $\text{Me}_2\text{Et}_2\text{Sb}^+$; FAB neg. 381 (100) I_3^- , 254 (25) I_2^- , 127 (22) Γ . $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{I}_3\text{Sb}$ (590,66); C 12,98 (ber. 12,20) H 2,84 (ber. 2,74) %.

Triethylmethylstiboniumiodid. Zu 4,02 g (19,24 mmol) Et_3Sb werden 4,56 g (32,12 mmol) MeI gegeben. Die Mischung wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt und das überschüssige MeI wird bei vermindertem Druck entfernt. Zurück bleiben 6,58 g (97,48% d. Th.) Et_3MeSbI als farbloses Pulver. Nach der Umkristallisation aus Ethanol werden farblose Kristalle (Schmelzpunkt 280 °C, Zers.) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) 1,30 (t, 9 H, CH_2CH_3), 1,39 (s, 3 H, $(\text{CH}_3)\text{Sb}$), 2,17 (q, 6 H, CH_2CH_3), $^3\text{J} = 8$ Hz; $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) -4,4 (CH_3Sb), 9,3 (CH_2CH_3), 12,1 (CH_2CH_3), MS (FAB \pm , Matrix NBA) m/z (rel. Int. %) FAB pos. 223 (100) Me_3EtSb^+ ; FAB neg. 127 (100) Γ .

Triethylmethylstiboniumtriiodid. Zu 0,32 g (0,9 mmol) MeEt_3SbI werden 0,23 g (0,9 mmol) I_2 gegeben. Es bildet sich ein dunkelrotes Öl, das in 40 ml Ethanol gelöst und bei -24 °C aufbewahrt wird. Innerhalb von mehreren Monaten entstehen 0,12 g (21,8% d. Th.) rote Kristalle von $\text{MeEt}_3\text{SbI}_3$ (Schmelzpunkt 25 °C). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) 1,31 (t, 9 H, CH_2CH_3), 1,39 (s, 3 H, CH_3Sb), 2,17 (q, 6 H, CH_2CH_3), $^3\text{J} = 8$ Hz; $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) -4,4 (CH_3Sb), 9,3 (CH_2CH_3), 11,9 (CH_2CH_3). MS (FAB \pm , Matrix NBA) m/z (rel. Int. %) FAB pos. 223 (100) Me_3EtSb^+ ; FAB neg. 381 (100) I_3^- , 254 (25) I_2^- 127 (22). $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{I}_3\text{Sb}$ (604,68); C 14,37 (ber. 13,90) H 3,08 (ber. 3,00) %.

Tetraethylstiboniumtriiodid. Zu 0,6 g (1,64 mmol) Et_4SbI werden 0,42 g (1,65 mmol) I_2 gegeben. Es bildet sich ein rotbraunes Öl. Dieses wird in wenig Ethanol gelöst. Innerhalb einer Woche entstehen 0,29 g (28,4% d. Th.) rote Nadeln von Et_4SbI_3 (Schmelzpunkt 34 °C). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) 1,32 (t, 3 H, CH_2CH_3), 2,19 (q, 2 H, CH_2CH_3), $^3\text{J} = 8$ Hz; $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) 9,4 (CH_3), 10,4 (CH_2), MS (FAB \pm , Matrix NBA) m/z (rel. Int. %) FAB pos. 237 (100) Et_4Sb^+ ; FAB neg. 381 (100) I_3^- , 254 (50) I_2^- , 127 (22) Γ . $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{I}_3\text{Sb}$ (618,71); C 16,03 (ber. 15,53) H 3,19 (ber. 3,26) %.

Tetramethylstiboniumtriiodid. Zu einer Lösung von 0,26 g (0,84 mmol) Me_4SbI in 10 ml siedendem Ethanol langsam eine Lösung von 0,32 g (1,26 mmol) Iod in Benzol zuge- tropft. Es entsteht eine dunkelbraune Lösung, die noch 5 Min. bei 70 °C Badtemperatur gerührt wird. Dann wird die Lösung abgekühlt und bei -23 °C aufbewahrt. Im Verlauf von 11 d entstehen 0,31 g (65,6% d.Th.) blauschwarze Kristalle von Me_4SbI_3 (Schmelzpunkt 135 °C, Lit. [2] 136 °C). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) 1,5 (s), $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) 2,2 (CH_3); MS (FAB \pm , Matrix NBA) m/z (rel. Int.%) FAB pos. 181 (100) Me_4Sb^+ ; FAB neg. 381 (100) I_3^- , 254 (35) I_2^- , 127 (58) I. UV/VIS (Lösung in Ethanol) Wellenlänge λ [nm] (ϵ) 290 ($9,7 \cdot 10^3$), 357 ($5,0 \cdot 10^3$); (Festkörper) diffuse Reflexion gegen BaSO_4 als Weißstandard, λ_{max} [nm] 304, 365, 590; Raman (cm^{-1}) 109.

Tetrakis(tetramethylstibonium)octaiodid. 57,5 mg (0,1 mmol) Me_4SbI_3 werden mit 1,01 g (4 mmol) Me_4SbI vermischt. Die Farbe der Mischung ist zunächst blauschwarz. Nach 1,5 h hat sich quantitativ goldglänzendes $(\text{Me}_4\text{Sb})_3\text{I}_8$ gebildet.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) 1,5 (s) MS (FAB \pm , Matrix TEG) m/z (rel. Int.%) FAB pos. 181 (100) Me_4Sb^+ ; FAB neg. 943 (1) $(\text{Me}_4\text{Sb})\text{I}_6^-$, 689 (1) $(\text{Me}_4\text{Sb})\text{I}_4^-$, 635 (1) I_5^- , 381 (100) I_3^- , 254 (30) I_2^- 127 (100). UV/VIS (Lösung in Ethanol) Wellenlänge λ [nm] (ϵ) 290 (54835), 358 (31758); (Festkörper) diffuse Reflexion gegen BaSO_4 als Weißstandard, λ_{max} [nm] 305, 360, 750; $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{I}_8\text{Sb}_3$ (1560,90); C 9,53 (ber. 9,23) H 2,28 (ber. 2,32), I 63,93 (ber. 65,04) Sb 22,35 (ber. 23,40)%.

Wir danken Frau W. Buß sowie Herrn Prof. Dr. R. Minkwitz, Universität Dortmund, für die Aufnahme der Ramanspektren. Herrn Prof. Dr. G.-V. Rösenthaller, Universität Bremen, danken wir für Me_4PI .

Literatur

- [1] U. Behrens, H. J. Breunig, M. Denker, K. H. Ebert, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1023; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 987.
- [2] G. Wittig, K. Torsell, *Acta Chem. Scand.* **1953**, 7, 1293.
- [3] K. F. Tebbe in *Homoatomic rings, chains and macromolecules of main-group elements*, A. L. Rheingold, ed. Elsevier, Amsterdam, **1977**, S. 551.
- [4] N. Wiberg, Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, deGruyter, Berlin **1995**, S. 1839.
- [5] K. Issleib, B. Hamann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, 339, 289.
- [6] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **1983**, A 39, 158.
- [7] Siemens SHELXTL PLUS: Release 4.0 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI, USA, **1989**.
- [8] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1993**.