

## Neutrale Thiolate und ein Iodidthiolat von Antimon(III). Die Kristallstrukturen von $\text{Sb}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$ , $\text{Sb}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-2,4,6})_3$ und $\text{SbI}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-2,4,6})_2$

M. Peters, W. Saak und S. Pohl\*

Oldenburg, Fachbereich Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Mai 1996.

**Inhaltsübersicht.** Die Kristallstrukturen von  $\text{Sb}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$  (**1**),  $\text{Sb}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-2,4,6})_3$  (**2**) sowie der neuen Verbindung  $\text{SbI}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-2,4,6})_2$  (**3**) wurden mit Hilfe von Röntgenbeugungsmethoden bestimmt. Zusätzlich zu der erwarteten trigonal

pyramidalen Umgebung von Antimon werden für **1** und **3**, nicht jedoch für **2**, intermolekulare Wechselwirkungen beobachtet (**1**:  $\text{Sb} \cdots \text{C}$ : 363,3 pm; **3**:  $\text{Sb} \cdots \text{S}$ :  $2 \times 369,4$  pm). Die Ursachen für diese Unterschiede werden diskutiert.

## Neutral Thiulates and a Iodothiolate of Antimony(III). Crystal Structures of $\text{Sb}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$ , $\text{Sb}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-2,4,6})_3$ , and $\text{SbI}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-2,4,6})_2$

**Abstract.** The crystal structures of  $\text{Sb}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$  (**1**),  $\text{Sb}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-2,4,6})_3$  (**2**), and the novel compound  $\text{SbI}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-2,4,6})_2$  (**3**) have been determined by X-ray crystallography. In addition to the expected trigonal pyramidal coordination of antimony intermolecular interactions are observed for **1**

( $\text{Sb} \cdots \text{C}$ : 363.3 pm) and **3** ( $\text{Sb} \cdots \text{S}$ :  $2 \times 369.4$  pm) but not for **2**. The reasons for these differences are discussed.

**Keywords:** Antimony(III)-thiolates; Antimony(III)-iodothiolate; Crystal Structures

### Einleitung

Thiolate von Hauptgruppenelementen haben, verglichen mit analogen Übergangsmetallkomplexen (s. [1] sowie dort zit. Lit.), bisher nur geringes Interesse gefunden, obgleich z. B. Verbindungen mit Arsen, Antimon und Bismut teilweise seit über 60 Jahren bekannt sind [2–6].

Neuere Arbeiten konzentrieren sich bei Antimon auf alternative Synthesewege [7, 8], spektroskopische Untersuchungen [9, 10] und besondere Thiolat-Liganden, so z. B. zweizählige Spezies [11–14] oder Pentafluorphenylthiolat [15, 16]. Röntgenstrukturanalysen von  $\text{SbCl}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})$  [17],  $\text{SbSMe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)$  [18],  $\text{Sb}_2(\text{SCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{S})_3$  [13],  $\text{Sb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{Me-4})_3$ ,  $\text{Sb}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-3,5})_3$  [19] und  $\text{Sb}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Pr}_3\text{-2,4,6})_3$  [8] bestätigen den molekularen Aufbau der Verbindungen und lassen teilweise eine Aufweitung der Koordination von Antimon durch schwache intermolekulare Wechselwirkungen mit Schwefelatomen oder Phenylgruppen erkennen (zu analogen Bi-Komplexen s. [20–22] sowie dort zit. Lit.). Erwartungsgemäß sind diese Kontakte bei den basischeren Alkylthiolaten mit kürzeren Abständen verbunden als bei Arylthiolaten,

bei denen allerdings sterische Effekte teilweise stärkere Wechselwirkungen verhindern [s. z. B. [8]].

Um derartige intermolekulare Kontakte näher zu untersuchen, bestimmten wir die Strukturen von  $\text{Sb}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$  (**1**),  $\text{Sb}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-2,4,6})_3$  (**2**) sowie der neuen Verbindung  $\text{SbI}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-2,4,6})_2$  (**3**).

### Ergebnisse und Diskussion

$\text{Sb}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$  (**1**) und  $\text{Sb}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-2,4,6})_3$  (**2**) wurden nach geringfügig modifizierten Literaturvorschriften (z. B. [13]) ausgehend von  $\text{Sb}(\text{OEt})_3$  und dem entsprechenden Thiol aus Ethanol isoliert (zur Synthese von **2** s. auch [8]).

$\text{SbI}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-2,4,6})_2$  (**3**) wurde durch Umsetzung von  $\text{SbI}(\text{OEt})_2$  [23] mit 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>SH in Ethanol erhalten.

Die Isolierung von  $\text{SbI}_2(\text{SR})$  gelang nicht. Unter Methathese bildeten sich stets  $\text{SbI}_3$  und Verbindungen wie **3**, ein Verhalten, das auch bei Syntheserversuchen von  $\text{SbI}_2(\text{OEt})$  beobachtet wurde [23].

1, 2 und 3 bilden im Festkörper isolierte Moleküle (s. Abb. 1–3). Die Sb—S-Abstände liegen in allen drei Verbindungen zwischen 241,6 und 243,6 pm (s. Tab. 1). In

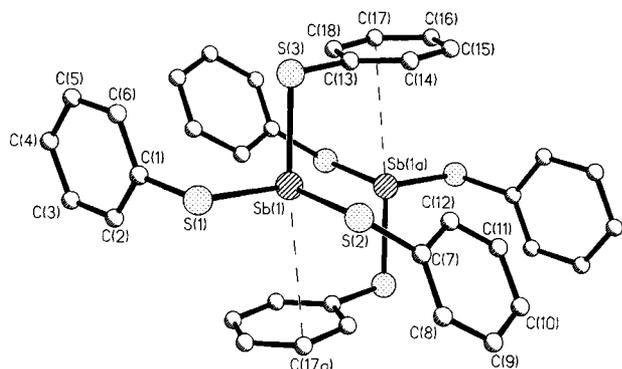


Abb. 1 Struktur von 1 im Kristall (ohne H-Atome; gestrichelte Linien deuten die Bildung von Dimeren durch schwache intermolekulare Kontakte an; s. Text sowie Tab. 1)

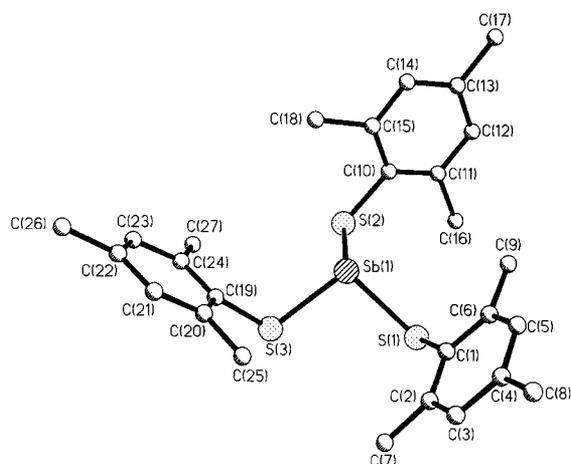


Abb. 2 Struktur von 2 im Kristall (ohne H-Atome; nur eines der nahezu identischen beiden Moleküle in der asymmetrischen Einheit ist abgebildet)

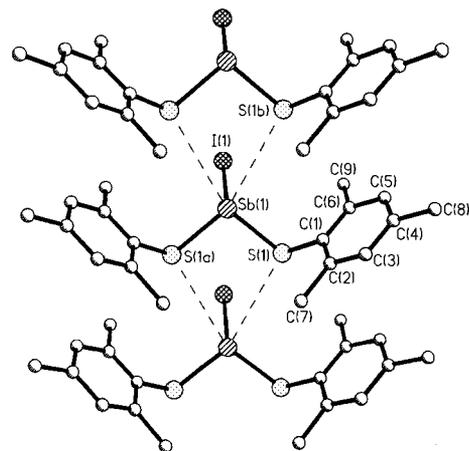


Abb. 3 Struktur von 3 im Kristall (ohne H-Atome; gestrichelte Linien deuten die Kettenbildung durch intermolekulare Wechselwirkungen an; s. Text sowie Tab. 1). 3 besitzt kristallographische  $C_3$ -Symmetrie

diesen engen Bereich fallen auch die entsprechenden Abstände von  $Sb(SC_6H_4Me-4)_3$ ,  $Sb(SC_6H_3Me_2-3,5)_3$  [19] und  $Sb(SC_6H_2Pr_3^i-2,4,6)_3$  [8].

**Tabelle 1** Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) für 1–3 mit Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle

<b>1</b>	Sb1—S1	242,4(1)	S1—C1	177,2(3)
	Sb1—S2	241,6(1)	S2—C7	176,2(3)
	Sb1—S3	243,0(1)	S3—C13	177,2(3)
	Sb1 $\cdots$ C17a	363,3(2)		
	S1—Sb1—S2	87,7(1)	Sb1—S1—C1	99,9(1)
	S1—Sb1—S3	93,4(1)	Sb1—S2—C7	103,6(1)
	S2—Sb1—S3	99,2(1)	Sb1—S3—C13	97,8(1)

a: Bezieht sich auf die Transformation  $-x, -y, -z$ .

<b>2</b>	Molekül 1		Molekül 2	
	Sb1—S1	242,8(1)	Sb2—S4	242,8(1)
	Sb1—S2	241,7(1)	Sb2—S5	241,8(1)
	Sb1—S3	241,7(1)	Sb2—S6	242,0(1)
	S1—C1	178,9(3)	S4—C28	178,8(3)
	S2—C10	178,2(3)	S5—C37	179,0(3)
	S3—C19	179,4(3)	S6—C46	179,3(3)
	S1—Sb1—S2	98,9(1)	S4—Sb2—S5	97,9(1)
	S1—Sb1—S3	95,8(1)	S4—Sb2—S6	94,7(1)
	S2—Sb1—S3	93,4(1)	S5—Sb2—S6	98,3(1)
	Sb1—S1—C1	96,9(1)	Sb2—S4—C28	101,0(1)
	Sb1—S2—C10	99,9(1)	Sb2—S5—C37	96,2(1)
	Sb1—S3—C19	99,8(1)	Sb2—S6—C46	96,0(1)
<b>3</b>	Sb1—S1	243,6(1)	S1—Sb1—S1a	95,7(1)
	Sb1—I1	275,0(1)	S1—Sb1—I1	95,77(3)
	S1—C1	179,2(2)	Sb1—S1—C1	98,7(1)
	Sb1 $\cdots$ S1b	369,4(1)		

a: Bezieht sich auf die Transformation  $x, -y + 3/2, z$

b:  $x, y, 1 + z$

Im Gegensatz zu den Bindungslängen ist ein, allerdings nur geringer, sterischer Einfluß auf die S—Sb—S-Winkel bei den o. a. sechs Verbindungen zu erkennen. Der Mittelwert liegt für die Verbindung mit unsubstituiertem Thiofenolat (1) bei  $93,4^\circ$  und für  $Sb(SC_6H_2Pr_3^i-2,4,6)_3$  bei  $96,0^\circ$  [8].

Auch koordiniertes  $Sb(SC_6H_5)_3$  zeigt kaum veränderte Bindungsverhältnisse gegenüber 1. So liegen der mittlere Sb—S-Abstand in  $[Cp^*(CO)_2MnSb(SC_6H_5)_3]$  bei 243,3 pm und der mittlere S—Sb—S-Winkel bei  $98,4^\circ$  [24].

Dagegen variieren in Verbindungen mit Alkylthiolaten, die stärkere intermolekulare Wechselwirkungen verursachen, die Bindungslängen sehr viel deutlicher, so in Tris(2,2'-thiodiethanthiolato)-diantimon(III) [13] und 2-Methylthio-1,3,2-benzodithiastibol [18].

Bemerkenswerterweise zeigen **1** und **3** nur sehr schwache intermolekulare Kontakte.

In **1** sind diese Kontakte mit  $\text{Sb} \cdots \text{C}$ -Abständen von 363,3 pm ( $\text{Sb} \cdots \text{C17a}$ , s. Tab. 1) und der Bildung von Dimeren verbunden (s. Abb. 1).

Allerdings sind diese Wechselwirkungen deutlich schwächer als bei  $\text{Sb}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{Me}_2-3,5)_3$ , wo der kürzeste Abstand von Antimon zu einem Phenylring des benachbarten Moleküls im Kristall 328,5 pm beträgt [19]. Hier wird durch die Methylsubstitution in 3,5-Position offensichtlich weniger eine sterische Hinderung als vielmehr eine Erhöhung der Elektronendichte im Phenylring gegenüber **1** wirksam (zu  $\text{Sb}$ -Phenyl-Kontakten s. auch [25] sowie dort zit. Lit.). Dagegen führt die Substitution in para-Stellung bei  $\text{Sb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{Me}-4)_3$  [19] eher zu einer Erhöhung der Elektronendichte am Schwefel und konsequenterweise zu  $\text{Sb} \cdots \text{S}$ -Kontakten (hier von 377,3 pm).

In **2** werden, wahrscheinlich aus sterischen Gründen, wie in  $\text{Sb}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Pr}_3-2,4,6)_3$  [8] keine intermolekularen Wechselwirkungen mit Abständen unter der Summe der van der Waals-Radien registriert.

Der Ersatz einer Mesitylthiolatgruppe von **2** durch Iodid ergibt mit **3** eine Verbindung, die im Festkörper zwei intermolekulare  $\text{Sb}-\text{S}$ -Kontakte pro Antimonatom aufweist. Dies führt zu eindimensionalen Ketten mit  $\text{Sb} \cdots \text{S}$ -Abständen von 369,4 pm (s. Abb. 3; das Molekül liegt auf einer Spiegelebene).

Iodid ist an den intermolekularen Wechselwirkungen nicht beteiligt. Dies ist ungewöhnlich, da derartige Kon-

takte in den zahlreichen Iodoantimonaten [26] und in den beiden Modifikationen von  $\text{SbI}_3$  [27, 28] die Regel sind. Auch in 2-Chloro-1,3-dithia-2-stibacyclopentan  $\text{SbCl} \cdot (\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})$  [17] treten intermolekulare  $\text{Sb} \cdots \text{S}$ - und  $\text{Sb} \cdots \text{Cl}$ -Abstände (349,5 bzw. 349,1 pm) auf, die deutlich unter der Summe der van der Waals-Radien liegen. Diese Werte sind in der zitierten Arbeit allerdings nicht explizit angegeben (sie wurden aus den angeführten Koordinaten berechnet).

Erhöhung der Nucleophilie des Schwefel durch ortho- und para-Substitution sowie Verringerung der sterischen Hinderung durch Ersatz eines Mesitylthiolat-Substituenten durch Iodid gegenüber **2** führen offensichtlich zu der in Abb. 3 angedeuteten Kettenbildung mit der Aufweitung der Koordination von Antimon.

Der Antimon-Iod-Abstand ist mit 275,0 pm (s. auch Tab. 1) sehr kurz. Er liegt nur wenig über dem Wert von 271,9 pm, der durch Elektronenbeugung an gasförmigem  $\text{SbI}_3$  ermittelt wurde [29]. Wechselwirkungen in trans-Stellung zur  $\text{Sb}-\text{I}$ -Bindung, die in Iodoantimonaten [25, 26] und den  $\text{SbI}_3$ -Modifikationen [27, 28] derartige Bindungen deutlich verlängern, fehlen in **3** und sind die Ursache für den kurzen Abstand.

## Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre in Ethanol durchgeführt (Analysen: Zentrale Analytik, FB Chemie, Universität Oldenburg).

**Tabelle 2** Kristalldaten, Meßdaten und abschließene R-Werte für **1–3**

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Formel	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{S}_3\text{Sb}$	$\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{S}_3\text{Sb}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{IS}_2\text{Sb}$
Kristallsystem	triklin	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$	$\text{P}\bar{1}$	$\text{Pnma}$
Gitterkonstanten (pm)	a = 993,0(2) b = 1070,1(2) c = 1118,1(2) $\alpha = 115,56(1)^\circ$ $\beta = 93,64(1)^\circ$ $\gamma = 115,21(1)^\circ$	a = 1257,9(1) b = 1312,0(1) c = 1880,7(2) $\alpha = 88,25(1)^\circ$ $\beta = 71,18(1)^\circ$ $\gamma = 71,44(1)^\circ$	a = 1557,9(2) b = 2660,9(3) c = 482,8(1)
Röntgenographische Dichte ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1,614	1,377	1,829
Volumen der Zelle ( $10^6 \text{ pm}^3$ )	924,2(3)	2776,1(4)	2001,4(5)
Zahl der Formeleinheiten/Zelle	2	4	4
Absorptionskoeffizient ( $\text{mm}^{-1}$ )	1,825	1,232	3,125
ungefähre Kristallabmessungen (mm)	$0,65 \times 0,45 \times 0,15$	$0,55 \times 0,27 \times 0,27$	$0,60 \times 0,36 \times 0,25$
$\theta_{\text{max}}$	$25^\circ$	$25^\circ$	$27^\circ$
Symmetrieunabhängige Reflexe	3250	9778	2108
Beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	2852	6738	1742
Absorptionskorrektur	emp. ( $\psi$ -scan)	—	emp. ( $\psi$ -scan)
Parameter	163	487	91
R-Werte			
( $I > 2\sigma(I)$ ) [10]	$R_1 = 0,033$ $wR_2 = 0,075$	$R_1 = 0,043$ $wR_2 = 0,090$	$R_1 = 0,030$ $wR_2 = 0,068$
R-Werte			
(alle Daten)	$R_1 = 0,042$ $wR_2 = 0,078$	$R_1 = 0,078$ $wR_2 = 0,104$	$R_1 = 0,043$ $wR_2 = 0,077$

**Tabelle 3** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für 1–3. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

	x	y	z	U(eq)	
1	Sb(1)	1221(1)	1644(1)	2284(1)	47(1)
	S(1)	2142(2)	3963(1)	4587(1)	62(1)
	S(2)	951(2)	83(2)	3391(2)	101(1)
	S(3)	3843(1)	2326(2)	2119(1)	84(1)
	C(1)	2587(3)	5470(3)	4148(3)	51(1)
	C(2)	1439(3)	5806(4)	3864(3)	68(1)
	C(3)	1804(5)	7055(4)	3607(4)	90(2)
	C(4)	3318(5)	7968(4)	3633(4)	93(2)
	C(5)	4466(4)	7632(4)	3917(4)	88(2)
	C(6)	4101(3)	6383(4)	4174(3)	68(1)
	C(7)	-618(3)	-1837(3)	2160(3)	54(1)
	C(8)	-1840(4)	-2599(4)	2587(3)	73(1)
	C(9)	-3040(3)	-4155(4)	1657(4)	87(2)
	C(10)	-3018(4)	-4949(3)	300(4)	90(2)
	C(11)	-1796(4)	-4186(4)	-127(3)	84(2)
	C(12)	-596(3)	-2630(4)	803(3)	67(1)
	C(13)	3319(3)	746(3)	400(2)	53(1)
	C(14)	3082(4)	-735(4)	147(3)	66(1)
	C(15)	2746(4)	-1932(3)	-1202(4)	80(2)
	C(16)	2648(4)	-1648(4)	-2298(3)	85(2)
	C(17)	2885(4)	-168(5)	-2044(3)	80(2)
	C(18)	3221(3)	1029(3)	-695(3)	63(1)
2	Sb(1)	2785(1)	8096(1)	8845(1)	53(1)
	S(1)	2938(1)	6847(1)	9815(1)	67(1)
	S(2)	794(1)	8285(1)	8880(1)	64(1)
	S(3)	2141(1)	9711(1)	9668(1)	65(1)
	C(1)	4514(2)	6211(2)	9449(2)	52(1)
	C(2)	5254(3)	6546(2)	9729(2)	56(1)
	C(3)	6476(3)	6037(3)	9451(2)	66(1)
	C(4)	6958(2)	5193(3)	8892(2)	67(1)
	C(5)	6218(3)	4857(2)	8612(2)	66(1)
	C(6)	4996(3)	5366(2)	8890(2)	57(1)
	C(7)	4770(6)	7452(5)	10351(3)	84(2)
	C(8)	8306(5)	4654(5)	8571(4)	102(2)
	C(9)	4228(5)	4955(5)	8578(3)	78(2)
	C(10)	1118(3)	7268(2)	8163(2)	53(1)
	C(11)	927(3)	6293(3)	8353(2)	63(1)
	C(12)	1087(3)	5540(2)	7792(2)	73(2)
	C(13)	1437(3)	5761(3)	7040(2)	72(2)
	C(14)	1628(3)	6736(3)	6850(1)	66(1)
	C(15)	1468(3)	7489(2)	7411(2)	58(1)
	C(16)	558(6)	6015(5)	9169(3)	92(2)
	C(17)	1608(6)	4943(6)	6420(4)	112(3)
	C(18)	1632(5)	8559(5)	7172(3)	77(2)
	C(19)	2566(3)	10619(2)	8985(2)	50(1)
	C(20)	3726(2)	10638(2)	8752(2)	57(1)
	C(21)	4039(2)	11397(3)	8270(2)	64(1)
	C(22)	3191(3)	12137(2)	8022(2)	60(1)
	C(23)	2031(2)	12118(2)	8255(2)	60(1)
	C(24)	1718(2)	11359(3)	8737(2)	55(1)
	C(25)	4688(5)	9858(5)	9005(4)	88(2)
	C(26)	3539(6)	12954(4)	7485(3)	83(2)
	C(27)	436(4)	11363(5)	8966(3)	75(2)
	Sb(2)	2987(1)	8109(1)	3865(1)	53(1)
	S(4)	2638(1)	6730(1)	4714(1)	68(1)

**Tabelle 3** (Fortsetzung)

	x	y	z	U(eq)	
	S(5)	957(1)	8997(1)	3914(1)	66(1)
	S(6)	3043(1)	9284(1)	4810(1)	66(1)
	C(28)	2899(3)	5642(2)	4061(2)	55(1)
	C(37)	1302(3)	9766(2)	3120(1)	54(1)
	C(46)	4615(2)	9038(3)	4444(2)	53(1)
3	Sb(1)	8118(1)	7500	1160(1)	39(1)
	I(1)	9789(1)	7500	2996(1)	56(1)
	S(1)	8276(1)	6821(1)	-2186(2)	49(1)
	C(1)	7598(1)	6365(1)	-552(5)	39(1)
	C(2)	6731(2)	6338(1)	-1216(5)	44(1)
	C(3)	6221(1)	5964(1)	-57(6)	48(1)
	C(4)	6578(1)	5618(1)	1766(6)	50(1)
	C(5)	7445(2)	5645(1)	2429(5)	50(1)
	C(6)	7955(1)	6019(1)	1270(5)	41(1)
	C(7)	6314(3)	6700(2)	-3239(9)	60(1)
	C(8)	6019(3)	5212(2)	3051(11)	71(1)
	C(9)	8902(3)	6022(2)	2013(10)	55(1)

1 und 2 wurden nach geringfügig modifizierten Literaturangaben dargestellt (s. [13], statt  $\text{CH}_3\text{Cl}$  wurde  $\text{EtOH}$  als Lösungsmittel verwendet).

Schmelzpunkte und spektroskopische Daten stimmen mit Literaturangaben überein (1: s. [9], 2: s. [8]).

$\text{SbI}(\text{OEt})_2$  wurde nach [23] dargestellt.

*Darstellung von  $\text{SbI}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Me}_3-2,4,6)_2$ :* Zu einer Lösung von 0,13 g (0,38 mmol)  $\text{SbI}(\text{OEt})_2$  in 50 ml Ethanol wird 0,12 g (0,77 mmol) 2,4,6-Trimethylphenylthiol hinzugefügt und 1 h bei 20 °C gerührt. Nach Filtrieren wird auf 5 °C gekühlt. Innerhalb von 4 h wachsen gelbe, nadelförmige Kristalle. Durch Einengen der Lösung wird insgesamt 0,14 g (67% d. Th.) des Produktes erhalten.

Analyse:  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{I}_2\text{S}_2\text{Sb}$  (551,15): C 39,86 (ber. 39,23); H 4,09 (4,02)%. Fp.: 87 °C.

#### Kristallstrukturanalysen

Für die Strukturuntersuchungen wurden Kristalle von 1–3 unter Stickstoff in sorgfältig getrocknete Markröhrchen eingeschlossen. Verfeinerung der Gitterkonstanten und Messung der Reflexintensitäten erfolgten auf einem Siemens-Stoe-AED2-Vierkreisdiffraktometer ( $\omega$ -2 $\theta$ -scan-Methode; Mo-K $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 71,073$  pm; Graphitmonochromator; Szintillationszähler).

Kristalldaten, Meßdaten und abschließende R-Werte sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die gemessenen Intensitäten wurden nach Lorentz- und Polarisationskorrekturen sowie einer empirischen Absorptionskorrektur (1 und 3) zu Strukturformfaktoren reduziert. Die Strukturen wurden nach direkten Methoden gelöst. Für Lösung und Verfeinerung wurden die Programme SHELXS 86, SHELXL 93 und SHELXTL/PC verwendet [30]. Die Atomparameter sind in Tab. 3 aufgeführt<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angaben der Hinterlegungsnummern CSD-405670(1), 405671(3), 405672(2), der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Die Struktur von **2** enthält zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit, die nahezu identisch sind, einschließlich der relativen Lage der Phenylringe zueinander.

Dem Fonds der Chemischen Industrie wird für finanzielle Unterstützung gedankt.

### Literatur

- [1] *B. Krebs, G. Henkel*, *Angew. Chem.* **105** (1991) 785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30** (1991) 769; *B. Krebs, G. Henkel* in: *Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Elements*, *H. W. Roesky* (Hrsgb.), Elsevier, New York 1989, S. 439
- [2] *L. Vanion, F. Mussgnug*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **50** (1917) 21
- [3] *A. Cohen, H. King, W. I. Strangeways*, *J. Chem. Soc.* **1931**, 3043
- [4] *R. E. D. Clark*, *J. Chem. Soc.* **1932**, 1826
- [5] *R. Klement, R. Reuber*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **68** (1935) 1761
- [6] *H. P. Brown, J. A. Austin*, *J. Am. Chem. Soc.* **63** (1941) 2054
- [7] *A. F. Janzen, O. C. Vaidya, C. J. Willis*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **43** (1981) 1469; s. auch: *R. J. Singer, M. Eisenhut, R. Schmutzler*, *J. Fluorine Chem.* **1** (1971) 193
- [8] *M. Bochmann, X. Song, M. B. Hursthouse, A. Karaulov*, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1649 sowie dort zit. Lit.
- [9] *T. B. Brill, N. C. Campbell*, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 1884
- [10] *R. A. Howie, D. W. Grant, J. L. Wardell*, *Inorg. Chim. Acta* **30** (1978) 233
- [11] *M. Wieber, C. Burschka, U. Baudis*, *Z. Naturforsch.* **33b** (1978) 1051; *M. Wieber, N. Baumann*, *Z. anorg. allg. Chem.* **402** (1973) 43
- [12] *M. Dräger*, *Z. anorg. allg. Chem.* **424** (1976) 183; *M. Dräger, R. Engler*, *Z. anorg. allg. Chem.* **405** (1974) 183; *M. Dräger, W. Hafner, H. M. Hoffmann*, *Z. Kristallogr.* **159** (1982) 33; *H. M. Hoffmann, M. Dräger*, *J. Organomet. Chem.* **295** (1985) 33
- [13] *H. M. Hoffmann, M. Dräger*, *Z. Naturforsch.* **41b** (1986) 1455
- [14] *J. Wegener, K. Kirschbaum, D. M. Giolando*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1213
- [15] *M. E. Peach*, *Can. J. Chem.* **46** (1968) 2699; *C. R. Lucas, M. E. Peach*, *Can. J. Chem.* **48** (1970) 1869; *M. E. Peach, H. G. Spinney*, *Can. J. Chem.* **49** (1971) 644
- [16] *M. Muller, R. J. H. Clark, R. S. Nyholm*, *Trans. Met. Chem.* **3** (1978) 369
- [17] *M. A. Bush, P. F. Lindley, P. Woodward*, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 221
- [18] *Ch. Burschka*, *Z. anorg. allg. Chem.* **446** (1978) 185
- [19] *W. Clegg, M. R. J. Elsegood, L. J. Farrugia, F. J. Lawlor, N. C. Norman, A. J. Scott*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2129
- [20] *D. A. Atwood, A. H. Cowley, R. D. Hernandez, R. A. Jones, L. L. Rand, S. G. Bott, J. L. Atwood*, *Inorg. Chem.* **32** (1993) 2972
- [21] *L. J. Farrugia, F. J. Lawlor, N. C. Norman*, *Polyhedron* **14** (1995) 311
- [22] *L. J. Farrugia, F. J. Lawlor, N. C. Norman*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1163
- [23] *G. E. Binder, U. Ensinger, W. Dorsch, A. Schmidt*, *Z. anorg. allg. Chem.* **507** (1983) 163
- [24] *A. Lombard, G. Huttner, K. Everts*, *J. Organomet. Chem.* **350** (1988) 243
- [25] *S. Pohl, W. Saak, R. Lotz, D. Haase*, *Z. Naturforsch.* **45b** (1990) 1355
- [26] *S. Pohl, R. Lotz, W. Saak, D. Haase*, *Angew. Chem.* **101** (1989) 355; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 344, zit. Lit.
- [27] *J. Trotter, T. Zobel*, *Z. Kristallogr.* **123** (1966) 67
- [28] *S. Pohl, W. Saak*, *Z. Kristallogr.* **169** (1984) 177
- [29] *A. Almenningen, T. Bjorvatten*, *Acta Chem. Scand.* **17** (1963) 2573
- [30] *G. M. Sheldrick*, Universität Göttingen, 1986, 1993 und 1994

Anschr. d. Verf.:

Prof. Dr. S. Pohl

Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg

Postfach 25 03

D-26111 Oldenburg