

[2.2]Paracyclophan-Komplexe von Indium(I), Thallium(I), Zinn(II) und Blei(II)

Hubert Schmidbaur*, Wolfgang Bublak, Brigitte Huber, Josef Hofmann und Gerhard Müller*

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 17. August 1988

Keyword: [2.2]Paracyclophane complexes

Die Umsetzungen von [2.2]Paracyclophan mit $\text{In}[\text{InBr}_4]$ in Mesitylen bzw. mit $\text{Tl}[\text{GaCl}_4]$ in Toluol liefern kristalline 1:1-Addukte (**1** bzw. **2**). Entsprechende Reaktionen mit $\text{SnCl}(\text{GaCl}_4)$ oder $\text{Pb}(\text{GaCl}_4)_2$ ergeben analoge 1:1-Komplexe (**3** bzw. **4**), die aber nur schwer als Einkristalle erhalten werden können. Nach den Röntgenstrukturanalysen von **1** und **2** ist je ein In(I)- oder Tl(I)-Kation von außen zentrisch (η^6) an die Benzolringe des Paracyclophanmoleküls koordiniert, dessen Mitte ein kristallographisches Inversionszentrum darstellt. Die Aromaten bilden dabei an In(I) und Tl(I) Winkel von 61.2° bzw. 64.6° . Die eindimensionalen, an M gewinkelten Stapel $\cdots \text{M}(\text{Paracyclophan})\text{M}(\text{Paracyclophan})\text{M} \cdots$ sind über Kontakte der Metalle M zu den Halogenatomen der Gegenionen in den beiden anderen Raumrichtungen vernetzt. Es entstehen sehr stabile, stark raumerfüllende metallorganische Koordinationspolymere.

Die niederwertigen Elemente des p-Blocks vermögen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen Komplexe zu bilden, in denen das Metallatom in aller Regel zentrisch (hexahapto, η^6) über dem Aren angeordnet ist¹⁻⁵. Die bei den s^2 -konfigurierten Kationen Ga(I), In(I), Tl(I) bzw. Sn(II), Pb(II) und As(III), Sb(III), Bi(III) nur relativ schwachen Metall-Ligand-Wechselwirkungen mit den Aromaten kann über Substituenten mit +I-Effekt am Aren^{1,6} und durch nicht donorfähige Gegenionen verstärkt werden^{1,7}. Ein weiteres Prinzip der Stabilisierung der Aren-Komplexe benützt den Chelateffekt, wofür sich Aromaten mit mehreren Benzolringen und anpassungsfähiger Geometrie eignen^{8,9}, vor allem aber auch die Cyclophane¹⁰⁻¹².

In diesem Zusammenhang ist es kürzlich nicht nur gelungen, Ga(I)-Kationen im Innenraum des [2.2.2]Paracyclophans unterzubringen¹⁰, sondern es konnten auch überraschend beständige metallorganische Koordinationspolymere des [2.2]- und [3.3]Paracyclophans mit Ga(I) dargestellt und strukturell aufgeklärt werden^{11,12}. Damit wurden den länger bekannten Paracyclophan-Komplexen mit Metallen des d-Blocks¹³⁻¹⁵ erstmals auch solche mit Elementen des p-Blocks an die Seite gestellt. Die hier gefundenen Strukturprinzipien sind jedoch völlig neuartig, und es erhob sich die Frage, ob sich die bei Ga(I) beobachteten Charakteristika generalisieren lassen. Wir berichten deshalb nun über die Synthese analoger Verbindungen der Homologen In(I) und Tl(I) sowie von Sn(II) und Pb(II) mit [2.2]-Paracyclophan.

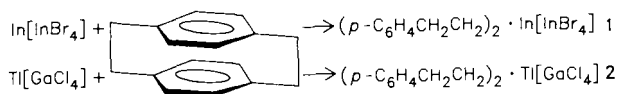
[2.2]Paracyclophane Complexes of Indium(I), Thallium(I), Tin(II), and Lead(II)

The reactions of [2.2]paracyclophane with $\text{In}[\text{InBr}_4]$ in mesitylene and with $\text{Tl}[\text{GaCl}_4]$ in toluene, respectively, yield crystalline 1:1 adducts (**1** or **2**). In analogous experiments with $\text{SnCl}(\text{GaCl}_4)$ or $\text{Pb}(\text{GaCl}_4)_2$ the expected 1:1 complexes (**3** or **4**, resp.) are also formed, but no single crystals have been obtained. According to X-ray diffraction analyses both benzene rings of the hydrocarbon in **1** and **2** are η^6 -coordinated on the outer side to In(I) or Tl(I) with a crystallographic inversion center in the center of the paracyclophane. The benzene rings at each M(I) center form angles of 61.2° (In) and 64.6° (Tl). The one-dimensional stacks $\cdots \text{M}(\text{paracyclophane})\text{M}(\text{paracyclophane})\text{M} \cdots$, which are thus folded at M, are crosslinked through the contacts of M to the halogen atoms of the counterions in the remaining two dimensions. Consequently, the organometallic coordination polymers are very closely packed and of high thermal and chemical stability.

Darstellung und Eigenschaften der Komplexe

Indium(I)-tetrahalogenoindat(III) lösen sich nur schlecht in Benzol und seinen Homologen, und aus den dabei resultierenden Lösungen können die Aren-Komplexe nur in Sonderfällen isoliert werden. Verhältnismäßig günstige Voraussetzungen findet man bei der Kombination $\text{In}[\text{InBr}_4]$ /Mesitylen vor¹⁶, von der u. a. ein 1:2-Komplex existiert, der bei der Kristallisation als Koordinationspolymeres anfällt. Setzt man diesen Lösungen äquimolare Mengen [2.2]Paracyclophan zu (bezogen auf $\text{In}[\text{InBr}_4]$), so bildet sich nach einigen Minuten ein kristalliner Niederschlag (**1**), der in seiner Zusammensetzung dem analogen $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$ -Komplexes entspricht¹¹.

Lösungen von Thallium(I)-tetrachlorogallat(III) in Toluol ergeben entsprechend mit [2.2]Paracyclophan ein kristallines 1:1-Addukt **2** dieser beiden Komponenten.

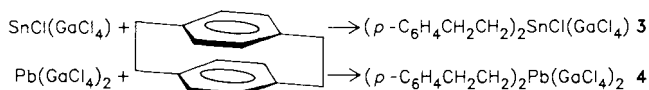


Die Ausbeuten an Primärkristallisations sind gering (37 bzw. 24%), doch lassen sie sich durch Eindampfen der Mutterlaugen unter Reinheitseinbußen weiter erhöhen. Langsam gewachsene Kristalle waren in beiden Fällen für Einkristall-Röntgenstrukturanalysen geeignet.

Die Präparate sind nur wenig oxidations- und hydrolyseempfindlich und können kurzfristig an Luft gehandhabt

werden. Zersetzung von **1** tritt erst am Schmelzpunkt bei 220 °C ein, **2** schmilzt unzersetzt bei 251 °C. Mit dieser Charakteristik gehören diese Verbindungen zu den stabilsten Aren-Komplexen der frühen p-Block-Elemente¹⁾. Die IR-Spektren der beiden Verbindungen sind mit Ausnahme des langwelligen Bereichs nahezu deckungsgleich, woraus auf eine enge Strukturanalogie geschlossen werden kann. Die Röntgenstrukturuntersuchungen haben dies bestätigt (s. u.).

Von den Nachbar-Elementen des In und Tl in der 4. Gruppe des Periodensystems waren ebenfalls noch keine Cyclophan-Komplexe bekannt, so daß Versuche in dieser Richtung angebracht erschienen. Aus SnCl(GaCl₄) entsteht in Benzol nach Literaturangaben³⁾ ein dimerer 1:1-Komplex [(C₆H₆)SnCl(GaCl₄)₂], der schon im Vakuum bei Raumtemperatur den Aromatengehalt praktisch vollständig abgibt. Die beim Wiederaufnehmen in Toluol entstehenden Lösungen ergeben auf Zugabe von einem Äquivalent [2.2]Paracyclophan einen farblosen Niederschlag des neuen Komplexes **3** (Ausb. 70%), der aber nicht in Einkristallen erhalten werden konnte. Das Produkt zersetzt sich beim Schmelzpunkt (139–142 °C).



Bei Zugabe von [2.2]Paracyclophan zu benzolischen Lösungen von Pb(GaCl₄)₂ oder Suspensionen des Salzes in Toluol wird eine intensive Gelbfärbung beobachtet. Beim Stehenlassen scheiden sich gelbe Kristalle ab, die der erwarteten Zusammensetzung entsprechen (**4**), deren Kristallqualität aber ebenfalls für eine Strukturbestimmung nicht ausreichte. **4** verwittert rasch an der Luft unter Entfärbung und zersetzt sich am Schmelzpunkt (165 °C). Bei den Ansätzen in Benzol wurde auch die Bildung eines farblosen Nebenprodukts festgestellt, dessen Natur aber nicht aufgeklärt wurde. Beim (teilweise heterogenen) Arbeiten in Toluol bleibt dieses Nebenprodukt aus, und die Ausbeute an **4** beträgt 67%. In großen Toluolvolumina verschwindet die gelbe Farbe, und es kann kein **4** zurückgewonnen werden.

Strukturbeschreibung der Komplexe **1** und **2**

Bei Einkristalluntersuchungen wurde festgestellt, daß die Indium- und Thallium-Komplexe untereinander und mit dem schon vorherbeschriebenen Komplex¹¹⁾ von Ga[GaBr₄], **5**, isotyp sind. Sie kristallisieren orthorhombisch in der Raumgruppe *Pnma* mit ähnlichen Zelldimensionen (Tab. 1). Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 1 und 2 dargestellt, die zwei Ausschnitte aus den dreidimensionalen Polymerstrukturen wiedergeben. Es liegen metallorganische Koordinationspolymere vor, in denen in einer Richtung parallel zur kristallographischen *b*-Achse Stapel von Paracyclophanen aneinandergereiht und über die einwertigen Metall-Kationen verknüpft sind. Diese Stränge sind parallel zur *a*-Achse über M^{III}X₄-Anionenbrücken zwischen den M^I-Zentren weiter vernetzt (M^I = In, Tl; M^{III} = In, Ga; X = Cl, Br). Jeweils nur eines der Halogenatome X (X3) der Gegenionen wirkt verbrückend zwischen zwei einwertigen Me-

Tab. 1. Kristallstrukturdaten von **1** und **2**

	1	2
Formel	C ₁₆ H ₁₆ Br ₄ In ₂	C ₁₆ H ₁₆ Cl ₄ GaTl
M _r	757.56	624.21
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (Nr. 62)	<i>Pnma</i> (Nr. 62)
a [Å]	13.055 (2)	12.534 (2)
b [Å]	15.461 (1)	14.942 (2)
c [Å]	10.175 (1)	9.770 (1)
V [Å ³]	2053.8	1829.8
Z	4	4
D _{ber} [g/cm ³]	2.450	2.266
μ (Mo-Kα) [cm ⁻¹]	99.2	109.4
F(000) [e]	1400	1168
T [°C]	22	22
Diffraktometer	CAD4	Syntex-P2 ₁
Scan	θ/2θ	ω
Scan-Breite [°]	0.9 + 0.35tgθ	0.9
(sin θ/λ) _{max}	0.639	0.595
hkl-Bereich	+16,+19,±12	+14,+17,±11
Refl. gem./unabh.	4820/2307	3510/1678
R _{int}	0.018	0.028
Refl. beob.	1515	1455
	[Fo ≥ 4.0 σ(Fo)]	[Fo ≥ 4.0 σ(Fo)]
Abs.-korr.	empirisch	empirisch
rel. Trans.	0.30–1.00	0.26–1.00
H-Atome gef./ber.	6/2	5/3
Param. verf.	106	106
R	0.038	0.031
wR	0.025	0.029
Δρ _{ria} [e/Å ³]	0.70/–1.16	0.63/–1.01

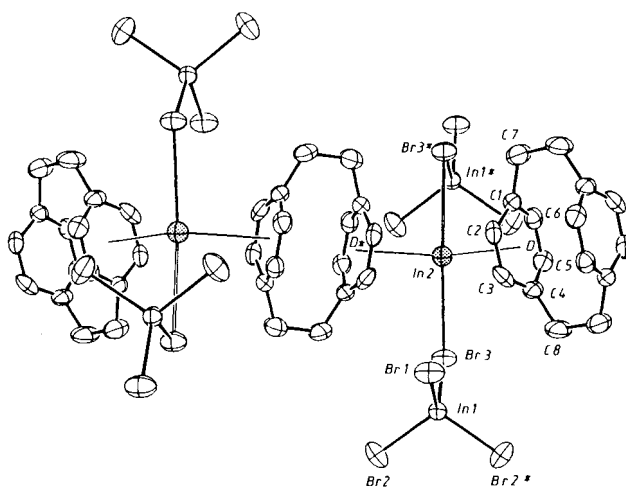


Abb. 1. Ausschnitt aus den gewinkelten In^I-[2.2]Paracyclophan-In^I-Ketten, einschließlich der an die In^I-Zentren koordinierten InBr₄-Ionen, in der Kristallstruktur von **1** (ohne H-Atome). Die Ketten verlaufen parallel zur kristallographischen *b*-Achse. In1, In2, Br1 und Br3 liegen auf kristallographischen Spiegelebenen, die Br2 und Br2* sowie die inversionssymmetrischen Paracyclophane miteinander verknüpfen

tallatomen M^I und dem dreiwertigen M^{III} des Gegenions, so daß es insgesamt von drei Metallatomen umgeben ist (Abb. 2). Die restlichen sind nicht an M^I koordiniert. Durch die Verknüpfung entstehen keine Schichten, wie dies bei dem Komplex des [3.3]Paracyclophans mit $Ga[GaBr_4]$, **6**, gefunden wurde¹²⁾, sondern tatsächlich ein dreidimensional vernetztes Gerüst. Die Gründe dafür sind in der abwechselnden Anordnung der an aufeinanderfolgende M^I -Zentren der $M^I-X_3-M^I$ -Kette gebundenen Paracyclophane oberhalb bzw. unterhalb der Kette („syndiotaktisch“) zu sehen. Bei **6** sind die Paracyclophane dagegen „isotaktisch“ angeordnet¹²⁾. Ein Komplex des [2](1,4)Naphthalino[2]-paracyclophans mit $Ga[GaBr_4]$ besitzt dagegen ebenfalls eine Schichtstruktur aus $Ga[GaBr_4]$ -Dimeren, die in einer Ebene über die Aromaten verknüpft sind¹⁷⁾.

In den (Paracyclophan) M^I (Paracyclophan) M^I -Stapeln (Abb. 1) sind die Metalle jeweils von außen zentrisch an die gegenüberliegenden Benzolringe koordiniert. Die Winkel zwischen den Normalen von M^I auf die besten Ebenen durch die Benzolringe und der Verbindungslinie zwischen M^I und der Ringmitte (D) betragen nur 3.8 (1) bzw. 3.9° (2). Es kann also in guter Näherung von einer echten η^6 -Koordinations gesprochen werden. Die Abstände M^I-C zu den Benzolringen differieren jedoch erheblich, da die durch die Molekül-

spannung des Paracyclophans hervorgerufenen Deformationen die Planarität der Benzolringe aufheben. Die *ipso*-C-Atome der *p*-Phenylenringe sind dadurch prinzipiell weiter von M^I entfernt als die vier *ortho*-C-Atome (Tab. 2).

Tab. 2. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] in den Strukturen von **5**^{a)} ($M1 = M2 = Ga, X = Br$), **1** ($M1 = M2 = In, X = Br$) und **2** ($M1 = Ga, M2 = Tl, X = Cl$)

	<u>5</u>	<u>1</u>	<u>2</u>
M2-D ^{b)}	2.73	2.95	2.95
M2-C1	3.075 (5)	3.285 (7)	3.271 (6)
M2-C2	2.921 (6)	3.140 (6)	3.168 (6)
M2-C3	3.021 (6)	3.216 (7)	3.253 (6)
M2-C4	3.252 (6)	3.439 (7)	3.444 (6)
M2-C5	3.103 (6)	3.276 (7)	3.245 (6)
M2-C6	3.011 (6)	3.203 (7)	3.161 (6)
M2-X3	3.378 (1)	3.367 (1)	3.267 (2)
M2-X3*	3.474 (1)	3.472 (1)	3.368 (2)
M1-X1	2.325 (1)	2.485 (1)	2.158 (2)
M1-X2	2.309 (1)	2.474 (1)	2.158 (2)
M1-X3	2.347 (1)	2.521 (1)	2.191 (2)
M2 · M2*	6.585 (5)	6.611 (5)	6.296 (6)
D-M2-D*	131.1	124.4	119.0
X3-M2-X3*	154.7 (1)	162.2 (1)	169.5 (1)
X3-M2-D	97.4	96.3	95.2
X3*-M2-D	93.0	92.0	90.1
X1-M1-X2	111.2 (1)	113.1 (1)	112.1 (1)
X1-M1-X3	107.8 (1)	108.3 (1)	109.3 (1)
X2-M1-X3	108.7 (1)	106.8 (1)	107.2 (1)
X2-M1-X2*	109.1 (1)	108.4 (1)	108.7 (1)
M1-X3-M2	123.6 (1)	125.1 (1)	132.1 (1)
M1-X3-M2*	88.5 (1)	84.6 (1)	84.7 (1)
M2-X3-M2*	147.9 (1)	150.3 (1)	143.2 (1)
Ebenenwinkel [$^\circ$]			
C1-C6/C1*-C6*	56.7	61.2	64.6

^{a)} Lit.¹¹⁾. — ^{b)} D, D* = Zentren der koordinierten Sechsringe. Die mit einem Stern gekennzeichneten Atome werden aus den entsprechenden nicht gekennzeichneten durch die folgenden Symmetrioperationen erzeugt: M2*: $x - 0.5, y, 0.5 - z$; X3*: $x + 0.5, y, 0.5 - z$; X2*, D*, C1* — C6*: $x, 0.5 - y, z$.

Die besten Ebenen zweier am gleichen Metall M^I koordinierter Benzolringe sind 61.2 (1) bzw. 64.6° (2) gegeneinander geneigt. Im Ga^+ -Komplex **5**¹¹⁾ beträgt dieser Winkel 56.7°. Diese für Bis(aren)-Komplexe der einwertigen Elemente Ga, In und Tl typische gewinkelte Anordnung der Aromaten ist die Ursache für die Winkelung der in Abb. 1 gezeigten Polydecker-Ketten M^I -(Paracyclophan)- M^I -(Paracyclophan). Ihr M^I -(Paracyclophan)- M^I -Teil ist wegen der kristallographischen Symmetrie der Paracyclophane jedoch streng linear.

Vergleichsverbindungen: $(p-C_6H_4CH_2CH_2)_2 \cdot Ga[GaBr_4]$ **5**
 $(p-C_6H_4CH_2CH_2CH_2)_2 \cdot Ga[GaBr_4]$ **6**
 $(p-C_6H_4CH_2CH_2)_2 \cdot Ag[AgCl_4]$ **7**

Die Koordinationssphäre der M^I -Atome wird durch relativ lange Kontakte zu zwei Halogenatomen zweier Ge-

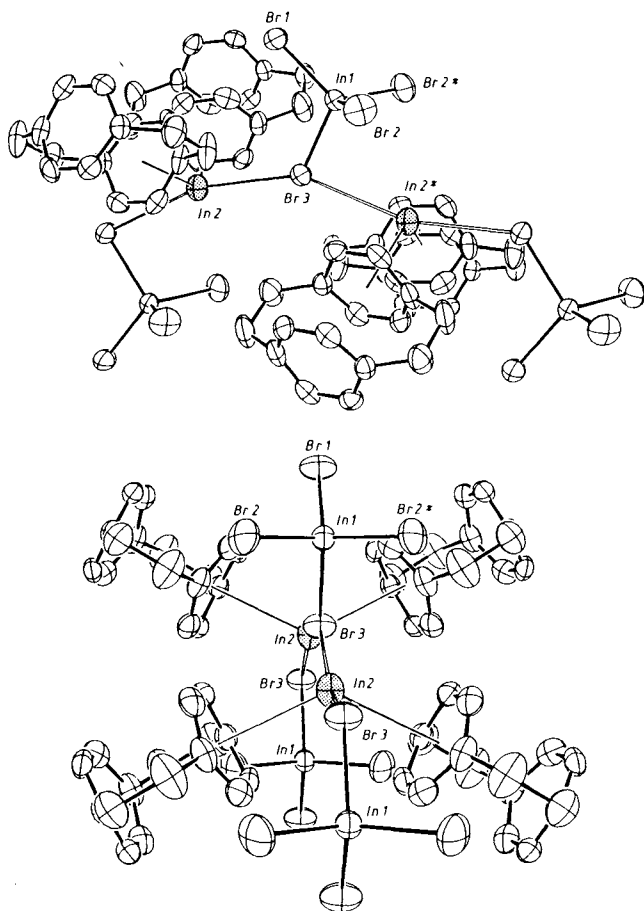


Abb. 2. Darstellung der die „Polydecker“-Ketten aus Abb. 1 durch $In^I-Br_3-In^I$ -Brücken verknüpfenden $InBr_4$ -Tetraeder in zwei Orientierungen. Die $In^I-Br_3-In^I$ -Ketten besitzen kristallographische 2_1 -Symmetrie und verlaufen parallel zur *a*-Achse

genionen ergänzt (Abb. 2). Die Halogenkoordination erfolgt streng in der Ebene, die den durch die Arene gebildeten Winkel halbiert. Charakteristisch sind vor allem die großen Halogen-Metall-Halogen-Winkel, die mit Werten von über 150° nicht weit von der Linearität entfernt sind. Vierfachkoordination der Metalle durch zwei Arene und zwei Halogene wurde auch beim Bis(mesityl)komplex $[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)_2]^+[\text{GaCl}_4]^-$ gefunden, dort allerdings mit wesentlich kleineren Winkeln $\text{Cl}-\text{Ga}-\text{Cl}$. Im Gegensatz zu $[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)_2]^+[\text{GaCl}_4]^-$ bilden die Halogenatome X3 in **1** und **2** zusätzliche Kontakte zu jeweils zwei Metallen aus, was bisher bei den Aromatenkomplexen der 13. Gruppe lediglich noch bei dem genannten $[\text{2}](1,4)\text{Naphthalino}$ - $[\text{2}]\text{paracyclophan}$ -Komplex mit $\text{Ga}[\text{GaBr}_4]$ beobachtet wurde¹⁷⁾. Die doppelt verbrückende Wirkung von X3 ergibt einen relativ kurzen M^1-M^1 -Abstand (Tab. 2), der eine ‚isotaktische‘ Anordnung der voluminösen Paracyclophane auf nur einer Seite der $\text{M}^1-\text{X3}-\text{M}^1$ -Kette stark erschwert, wahrscheinlich sogar unmöglich macht. Die ‚isotaktische‘

Anordnung in **6** geht auch tatsächlich mit wesentlich längeren Ga^1-Ga^1 -Abständen $[8.082(1) \text{ \AA}]$ einher¹²⁾.

Aus einer Reihe von Beobachtungen geht unzweifelhaft hervor, daß die von den Komplexen **1**, **2** und **5** ausgebildete Kristallstruktur energetisch besonders günstig sein muß. Zu nennen sind vor allem die hohen Schmelzpunkte der Verbindungen (s. o.). Auch die ausgeprägte Schwerlöslichkeit von **5** in aromatischen Kohlenwasserstoffen, Ethern, einschließlich THF und Dioxan, und Dichlormethan deutet in diese Richtung¹⁸⁾.

Vor allem aber die Unabhängigkeit des Strukturprinzips von der Größe der Kationen (Ga^1 , In^1 , Tl^1) und der Anionen (GaBr_4^- , InBr_4^- , GaCl_4^-), die sich in der Isotypie der Strukturen von **1**, **2** und **5** äußert, ist als besonders wichtiges Indiz zu werten. Überraschenderweise zeigen auch die Bauprinzipien von $[\text{Ga}([\text{3.3}]\text{Paracyclophan})]^+[\text{GaBr}_4]^-$ (**6**)¹²⁾ und selbst die von $[\text{Ag}([\text{2.2}]\text{Paracyclophan})]^+[\text{GaCl}_4]^-$ (**7**) deutliche Anklänge an die Kristallstrukturen von **1**, **2** und **5** (vgl. Abb. 3 und 4). Beide Verbindungen bilden bei ähnlichem Verknüpfungsprinzip Schichtstrukturen aus, die von **7** ist allerdings wegen der beim $d^{10}s^0$ -Metall Ag^1 verringerten Haptizität der Arenkoordination wesentlich weniger symmetrisch als die von **6**.

Obwohl die dreidimensionale Raumnetzstruktur sicherlich zur Stabilität der Strukturen von **1**, **2** und **5** beiträgt, dürfte auch die günstige Raumerfüllung durch die komplexen Kationen und Anionen eine wichtige Rolle spielen. Als direktes Maß für die Raumerfüllung kann der Packungskoeffizient herangezogen werden, der daher für die Paracyclophan Komplexe **1**, **2**, **5**, **6** und **7** berechnet wurde.

Molekylvolumina und Packungskoeffizienten der Paracyclophan Komplexe **1**, **2**, **5**, **6** und **7**

Um mit Hilfe des Packungskoeffizienten Aussagen über die Raumerfüllung und damit über die Güte der Molekulpäckung im Kristall zu machen, wurden durch numerische Integration die van-der-Waals-Volumina und damit die Packungskoeffizienten von **1**, **2**, **5**, **6** und **7** berechnet¹⁹⁾ (Tab. 3).

Dabei wurde von folgendem, vereinfachten Molekülmodell ausgegangen:

- Die Atome werden als sich gegebenenfalls durchdringende, starre Kugeln mit van-der-Waals-Radius aufgefaßt.
- Die van-der-Waals-Radien werden als konstant angenommen. Damit werden explizit ihre Temperaturabhängigkeit, ebenso die durch die Bindungspartner verursachten Anisotropien vernachlässigt. Das gleiche gilt für die Abhängigkeit von der Oxidationsstufe des Elements²⁰⁾.

Aus den genannten Punkten geht unmittelbar hervor, daß der Hauptfehler bei den so erhaltenen Molekylvolumina in den gewählten van-der-Waals-Radien liegt. Auf diesen Sachverhalt wurde bereits hingewiesen²¹⁾. Für vergleichende Untersuchungen chemisch eng verwandter Verbindungen sollte dieser Fehler allerdings keine wesentliche Rolle spielen. Gegenüber älteren Ansätzen liegt der Hauptvorteil der gewählten Methode darin, daß Mehrfachüberlappung von

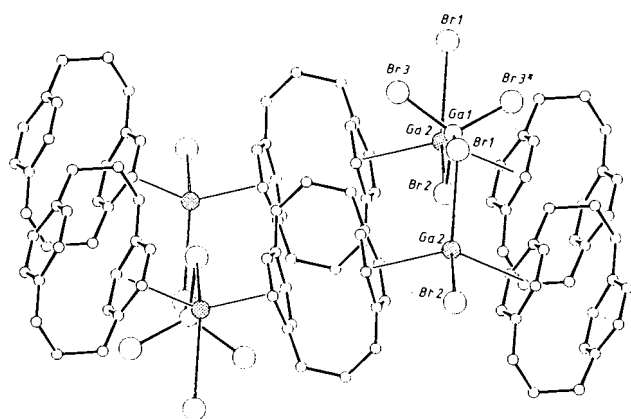


Abb. 3. Darstellung der Schichtenstruktur von **6** (Atome mit willkürlichen Radien). Die ‚isotaktische‘ Anordnung der $[\text{3.3}]\text{Paracyclophan}$ moleküle auf nur einer Seite der senkrecht zur Papierebene verlaufenden $\text{Ga}^1-\text{GaBr}_4-\text{Ga}^1$ -Ketten ist deutlich erkennbar

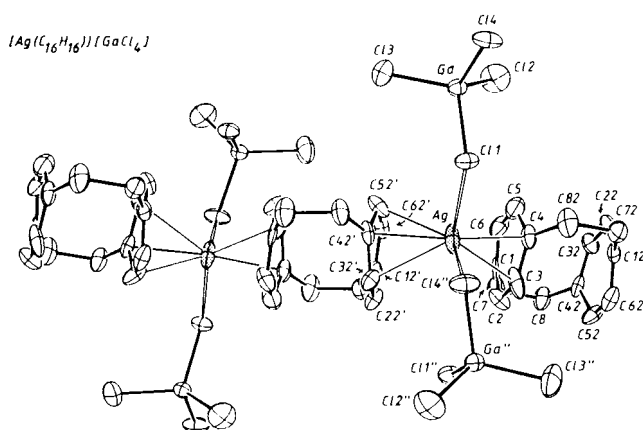


Abb. 4. Ausschnitt aus der Kristallstruktur des Ag^1 - $[\text{2.2}]\text{Paracyclophan}$ komplexes **7** (ohne H-Atome). Die Ag-Atome sind unsymmetrisch η^2/η^3 an die Brückenkopf-C-Atome der $[\text{2.2}]\text{Paracyclophan}$ liganden gebunden, ansonsten ist die Verknüpfung über GaCl_4^- -Anionen unmittelbar vergleichbar mit **6**

Atomen vollständig berücksichtigt wird. Die so erzielten Werte für Molekylvolumen und Packungskoeffizient sind also in aller Regel kleiner als die nach Kitaigorodski²²⁾ mit Inkrementen berechneten, bei denen lediglich die Überlapung direkt aneinander gebundener Atome berücksichtigt wird. Ein weiterer Nachteil der bisher hauptsächlich verwendeten Inkrementenmethode ist außerdem ihre Beschränkung auf einfache, organisch Molekülfragmente. Das von uns entwickelte Programm erlaubt die routinemäßige Berechnung von Molekylvolumina und Packungskoeffizienten aus den Atomkoordinaten beliebiger Kristallstrukturen und kann ohne weiteres auch auf gesamte Zellinhalte angewendet werden²³⁾.

Tab. 3. Van-der-Waals-Volumina^{a)}, Zellvolumina und Packungskoeffizienten der Arenkomplexe **1**, **2**, **5**, **6** und **7**^{b)}

Verbindung	V_{mol}	V_{zelle}	$k^{\text{c)}$	RG	Z
[Ga(L)] ⁺ [GaBr] ₄ ⁻	5	340.06	1918.85	0.709	<i>Pnma</i> 4
[In(L)] ⁺ [InBr] ₄ ⁻	1	352.36	2053.76	0.686	<i>Pnma</i> 4
[Tl(L)] ⁺ [GaCl] ₄ ⁻	2	332.73	1829.76	0.727	<i>Pnma</i> 4
[Ga(L)] ⁺ [GaBr] ₄ ⁻	6	376.87	1086.67	0.694	<i>P2₁/m</i> 2
[Ag(L)] ⁺ [GaCl] ₄ ⁻	7	316.72	1840.63	0.688	<i>P2₁2₁</i> 4

^{a)} Verwendete van-der-Waals-Radien [\AA]²³⁾: Ga 1.87, In 1.93, Tl 1.96, Ag 1.72, Cl 1.75, Br 1.85, C 1.70, H 1.20. — ^{b)} L = [2.2]Paracyclophan. L' = [3.3]Paracyclophan. — ^{c)} $k = Z \cdot V_{\text{mol}} / V_{\text{zelle}}$, wobei Z die Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle, V_{mol} das Molekylvolumen, und V_{zelle} das Volumen der Elementarzelle bedeuten.

Die Molekylvolumina von **1**, **2**, **5**, **6** und **7** (Tab. 3) geben das unterschiedliche van-der-Waals-Volumen der beteiligten Atome wieder, bei **7** auch die deutlich kürzeren Bindungen zum Ag-Atom. Besonders bedeutsam ist die schlechtere Raumerfüllung (und damit Packung) von **7** verglichen mit **2** (gleiches Gegenion), die als unmittelbare Folge des weniger symmetrischen Koordinationspolymeren zu werten ist. Zwischen **6** und **7** (ähnliches Verknüpfungsprinzip) sind die Unterschiede nur minimal. Hier dürften die stärker kovalenten (kürzeren) Ag-Aromatenbindungen und die weniger symmetrische Packung von **7** in ihren Auswirkungen auf den Packungskoeffizienten gegenläufig sein. Wegen der unterschiedlichen Gegenionen ist ein Vergleich der [2.2]Paracyclophan-Komplexe **1**, **2** und **5** untereinander weniger einfach. Nach Maßgabe der Packungskoeffizienten erweisen sich jedoch die Kristallstrukturen als generell günstig in bezug auf ihre Raumerfüllung.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die bei den Paracyclophan-Komplexen verwirklichten Strukturprinzipien offenbar ein Optimum für die beteiligten Kationen und Anionen darstellen, das nur in engen Grenzen durch weitere Anpassung der Baukomponenten verbessert werden kann.

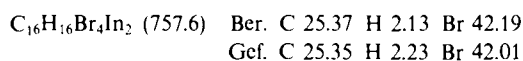
Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm) und vom Fonds der Chemischen Industrie. Wir danken Herrn J. Riede für die Erstellung der kristallographischen Datensätze.

Experimenteller Teil

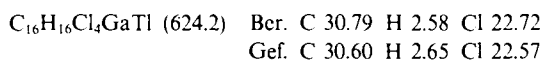
Die Experimente wurden zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter trockenem Reinstickstoff ausgeführt. Lösungsmittel

und Geräte waren entsprechend vorbehandelt. — IR-Spektrometer Perkin Elmer 577; s = stark, w = schwach, m = mittel, sh = Schulter.

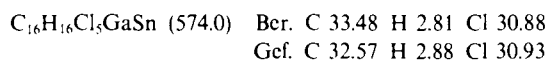
([2.2]Paracyclophan)indium(I)-tetrabromindat(III) (**1**): Eine Lösung von 580 mg In[InBr₄] (1.34 mmol) in 180 ml 1,3,5-Trimethylbenzol wird bei Raumtemp. mit 200 mg [2.2]Paracyclophan (0.96 mmol) in 400 ml Toluol versetzt. Etwaig auftretende Trübungen werden durch leichtes Erwärmen beseitigt. Beim Stehenlassen bei Raumtemp. bilden sich im Laufe einiger Tage farblose Einkristalle von **1** aus. Ausb. 230 mg (37%), Schmp. 220 °C (Zers.). — IR (Nujol): 245 cm⁻¹ vs, 505 s, 625 s, 710 s, 810 s, 895 s, 942 m, 1170 w.



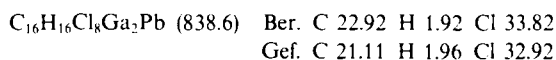
([2.2]Paracyclophan)thallium(I)-tetrachlorogallat(III) (**2**): Eine Lösung von 210 mg Tl[GaCl₄] (505 μmol) in 125 ml Toluol wird mit 102 mg [2.2]Paracyclophan (490 μmol) versetzt und zum Sieden erhitzt. Es entsteht eine klare Lösung, aus der beim Abkühlen auf Raumtemp. im Laufe mehrerer Tage Kristalle ausgeschieden werden. Diese werden abgetrennt, mit 3 × 5 ml Toluol gewaschen und getrocknet. Ausb. 74 mg (24%), Schmp. 251 °C. — IR (Nujol): 360 cm⁻¹ s, 385 vs, 390 sh, 510 s, 630 s, 717 s, 810 s, 897 s, 945 m, 1175 w.



Chloro([2.2]paracyclophan)zinn(II)-tetrachlorogallat(III) (**3**): 1.24 g GaCl₃ (7.04 mmol) werden in einen Kolben sublimiert und zusammen mit 0.84 g SnCl₂ (4.43 mmol) durch Erwärmen in 80 ml Benzol gelöst. Beim Abkühlen bilden sich bis zu 5 mm große Kristalle des Benzol-Komplexes (C₆H₆)SnCl(GaCl₄), aus dem nach Zerkleinern durch Trocknen i. Vak. das Benzol ausgetrieben werden kann (Ausb. 1.35 g, 86%). 0.15 g dieses Produkts (0.3 mmol) werden in 50 ml Toluol gelöst. Beim Versetzen mit 0.07 g [2.2]-Paracyclophan (0.3 mmol) bildet sich sofort ein farbloser Niederschlag des Produkts **3** (Ausb. 0.12 g, 70%), Schmp. 139–142 °C (Zers.). — IR (Nujol): 335 cm⁻¹ sh, 380 vs, 410 s, 510 vs, 622 s, 712 s, 718 s, 802 s, 840 w, 895 s, 932 m, 935 m, 960 m, 1082 m, 1175 m, 1235 m.



([2.2]Paracyclophan)blei(II)-bis[tetrachlorogallat(III)] (**4**): 2.89 g PbCl₂ (10.4 mmol) und 3.44 g GaCl₃ (19.5 mmol) werden in 90 ml Benzol 5 h zum Sieden erhitzt. Es entsteht eine Lösung von Pb[GaCl₄]₂ über einem Bodenkörper von überschüssigem PbCl₂. 45 ml dieser Lösung (4.88 mmol Komplex) werden langsam zu einer Lösung von 1.00 g [2.2]Paracyclophan (4.80 mmol) in 500 ml Toluol getropft. Die Reaktionsmischung färbt sich gelb, und es entsteht zunächst ein gelber, später auch ein weißer Niederschlag. Die Identität dieser Produkte ist nicht bekannt. Wird der gleiche Ansatz mit einer Suspension des Liganden in nur 20 ml Toluol wiederholt, so verbleibt nach längerem Rühren nur ein gelber Bodenkörper, der mit Benzol gewaschen und getrocknet wird. Beim Lösungsversuch in Toluol und an der Luft tritt Entfärbung ein. Ausb. 2.11 g (67%), Schmp. 165 °C (Zers.). — IR (Nujol): 330 cm⁻¹ s, 348 s, 390 vs, 510 s, 625 s, 710 s, 810 s, 905 s, 950 m, 1175 w.



Röntgenstrukturanalysen von **1** und **2**: Geeignete Einkristalle von **1** und **2** wurden unter Argon bei Trockeneis-Temperatur in Glaskapillaren eingeschmolzen und direkt auf dem Diffraktometer untersucht. Die Kristalldaten und Angaben zur Datensammlung und

Tab. 4. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope thermische Parameter von **1** [$U_{eq} = (U_1U_2U_3)^{1/3}$, wobei U_i die Eigenwerte der U_{ij} -Matrix sind]

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	$U(eq.)$
IN2	0.9400(1)	0.2500	0.3015(1)	0.052
IN1	0.5894(1)	0.2500	0.5523(1)	0.038
BR1	0.7181(1)	0.2500	0.7322(1)	0.057
BR2	0.4786(1)	0.3798(1)	0.5535(1)	0.065
BR3	0.6835(1)	0.2500	0.3359(1)	0.049
C1	1.0822(5)	0.0951(5)	0.4262(6)	0.037
C2	1.0230(6)	0.1289(5)	0.5253(6)	0.040
C3	0.9182(6)	0.1107(5)	0.5346(6)	0.044
C4	0.8711(5)	0.0561(5)	0.4415(6)	0.041
C5	0.9263(6)	0.0391(5)	0.3271(6)	0.043
C6	1.0304(5)	0.0577(5)	0.3192(6)	0.041
C7	1.1958(5)	0.0798(6)	0.4455(6)	0.057
C8	0.7786(5)	0.0041(6)	0.4771(8)	0.059

Tab. 5. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope thermische Parameter von **2**

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	$U(eq.)$
TL	0.9210(1)	0.2500	0.2812(1)	0.027
GA	0.5825(1)	0.2500	0.5533(1)	0.024
CL1	0.6970(2)	0.2500	0.7182(2)	0.036
CL2	0.4822(2)	0.3673(1)	0.5568(2)	0.044
CL3	0.6671(2)	0.2500	0.3571(2)	0.032
C1	1.0777(5)	0.1014(4)	0.4226(5)	0.023
C2	1.0104(5)	0.1323(4)	0.5252(5)	0.027
C3	0.9028(5)	0.1051(4)	0.5286(5)	0.027
C4	0.8632(4)	0.0469(4)	0.4306(6)	0.021
C5	0.9249(5)	0.0338(4)	0.3127(6)	0.028
C6	1.0315(5)	0.0608(4)	0.3100(5)	0.024
C7	1.1964(5)	0.0957(5)	0.4484(6)	0.032
C8	0.7701(5)	-0.0137(5)	0.4609(6)	0.041

Strukturverfeinerung sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Nach Maßgabe der Raumgruppe und der ähnlichen Zellkonstanten sind **1** und **2** mit der Ga^3 -Verbindung **5** isostrukturell. Dies wurde durch die Tatsache bestätigt, daß die Koordinaten von **5** als Startpunkt der Verfeinerung von **1** und **2** dienen konnten. Reduzierte-Zellen-Berechnungen deuteten keine höhere Laue-Symmetrie an. Die Datensätze wurden für Lp- und empirisch für Absorptionseffekte korrigiert. Die Koordinaten der Nicht-H-Atome wurden mit anisotropen thermischen Parametern verfeinert, die H-Atome wurden konstant in die Strukturformelberechnung miteinbezogen (**1**: $U_{iso} = 0.05 \text{ \AA}^2$; **2**: $U_{iso} = 0.06 \text{ \AA}^2$). In den abschließenden Verfeinerungszyklen wurde bei **1** der Reflex 200 unterdrückt, bei **2** Reflex 753, da bei beiden Verdacht auf Extinktion bestand. Die Tabellen 4 und 5 enthalten die Atomkoordinaten der Nicht-H-Atome. Vollständige Listen der Atomparameter und Strukturformelentabellen wurden hinterlegt²⁴⁾. Verwendete Programme: DELOS²⁵⁾, SHELX-76²⁶⁾, ORTEP²⁷⁾, VOLUME¹⁹⁾ sowie eigene Routinen²⁸⁾.

CAS-Registry-Nummern

1: 117226-41-2 / **2**: 117203-80-2 / **3**: 117203-82-4 / **4**: 117226-42-3 / $In(InBr_4)$: 33939-40-1 / $Tl(GaCl_4)$: 26490-70-0 / $(p-C_6H_4CH_2CH_2)_2$: 1633-22-3 / $GaCl_3$: 13450-90-3 / $(C_6H_6)_2SnCl(GaCl_4)$: 117203-83-5 / $SnCl_2$: 7772-99-8 / $PbCl_2$: 7758-95-4

¹⁾ H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **97** (1985) 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 893.

²⁾ Ga: H. Schmidbaur, U. Thewalt, T. Zafropoulos, *Organometallics* **2** (1983) 1550; *Angew. Chem.* **96** (1984) 60; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 76; *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 1642; *Chem. Ber.* **117** (1984) 3381; M. Usón-Finkenzerler, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1987) 346.

- In*: J. Ebenhöch, G. Müller, J. Riede, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **96** (1984) 367; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 386.
- Tl*: H. Schmidbaur, W. Bublak, J. Riede, G. Müller, *Angew. Chem.* **97** (1985) 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 414; J. Beck, J. Strähle, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 1381.
- ³⁾ P. F. Rodesiler, T. Auel, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1979) 7405; M. S. Weininger, P. F. Rodesiler, A. G. Gash, E. L. Amma, *ibid.* **94** (1972) 2135; M. S. Weininger, P. F. Rodesiler, E. L. Amma, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 751; A. G. Gash, P. F. Rodesiler, E. L. Amma, *ibid.* **13** (1974) 2429; J. A. Zubietta, J. J. Zuckerman, *Prog. Inorg. Chem.* **24** (1978) 251.
- ⁴⁾ W. Smith, G. W. Davis, *J. Chem. Soc.* **41** (1882) 411; B. N. Menshutkin, *Zh. Russ. Fis. Khim. Ova.* **43** (1911) 1298 und 1786; D. Mootz, V. Händler, *Z. Anorg. Chem.* **553** (1986) 23; H. Schmidbaur, J. M. Wallis, R. Nowak, B. Huber, G. Müller, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1837; H. Schmidbaur, R. Nowak, A. Schier, J. M. Wallis, B. Huber, G. Müller, *ibid.* **120** (1987) 1829; W. Frank, J. Weber, E. Fuchs, *Angew. Chem.* **99** (1987) 68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 74; H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, *ibid.* **99** (1987) 248 bzw. **26** (1987) 234; H. Schmidbaur, R. Nowak, B. Huber, G. Müller, *Organometallics* **6** (1987) 2266.
- ⁵⁾ M. Cesari, U. Pedretti, A. Zazetta, G. Lugli, W. Marconi, *Inorg. Chim. Acta* **5** (1971) 439; G. C. Campbell, F. A. Cotton, J. F. Haw, W. Schwotzer, *Organometallics* **5** (1986) 274; F. A. Cotton, W. Schwotzer, C. Q. Simpson II, *Angew. Chem.* **98** (1986) 652; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 637.
- ⁶⁾ H. Schmidbaur, R. Nowak, B. Huber, G. Müller, *Z. Naturforsch. im Druck*.
- ⁷⁾ S. H. Strauss, M. D. Noirot, O. P. Anderson, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 3850.
- ⁸⁾ H. Schmidbaur, W. Bublak, A. Schier, G. Reber, G. Müller, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1373.
- ⁹⁾ W. Bublak, *Dissertation*, Techn. Univ. München, 1987.
- ¹⁰⁾ H. Schmidbaur, R. Hager, B. Huber, G. Müller, *Angew. Chem.* **99** (1987) 354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 338.
- ¹¹⁾ H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, *Organometallics* **5** (1986) 1647.
- ¹²⁾ H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, *Helv. Chim. Acta* **69** (1986) 1742.
- ¹³⁾ C. Elschenbroich, L. Möckel, U. Zennek, *Angew. Chem.* **90** (1978) 560; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 531.
- ¹⁴⁾ V. Bockelheide, *Top. Curr. Chem.* **113** (1983) 132; E. D. Laganis, R. G. Finke, V. Bockelheide, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 4405.
- ¹⁵⁾ A. F. Mourad, H. Hopf, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1209 und dort zitierte Lit.; A. R. Koray, M. L. Ziegler, N. E. Blank, M. W. Haenel, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 2465; N. E. Blank, M. W. Haenel, A. R. Koray, K. Weidenhammer, M. L. Ziegler, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **36** (1980) 2954; R. Benn, N. E. Blank, M. W. Haenel, J. Klein, A. R. Koray, K. Weidenhammer, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **92** (1980) 45; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 44.
- ¹⁶⁾ J. Ebenhöch, *Diplomarbeit*, Techn. Univ. München, 1984.
- ¹⁷⁾ H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 147.
- ¹⁸⁾ **1** und **2** sind etwas besser löslich in den genannten Lösungsmitteln.
- ¹⁹⁾ Weitere Einzelheiten zur verwendeten Methodik finden sich in der *Diplomarbeit* von J. Hofmann (Techn. Univ. München, 1987).
- ²⁰⁾ Das Molekülmodell entspricht damit den üblichen Kalottendarstellungen, wie sie z. B. mit den Programmen SCHAKAL oder PLUTO erstellt werden können.
- ²¹⁾ A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 441.
- ²²⁾ A. I. Kitaigorodski, *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, New York 1973.
- ²³⁾ Bei **1**, **2**, **5**, **6** und **7** wurde bei der Berechnung des Packungskoeffizienten von Monomeren ausgegangen. Da die Verknüpfung zu Koordinationspolymeren durch sehr lange Kontakte bewirkt wird, ist der daraus resultierende Fehler allerdings gering.
- ²⁴⁾ Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2. Anforderungen sollten unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53380, der Autoren und des Zeitschriftenzitats erfolgen.
- ²⁵⁾ H. Zimmermann, H. Burzlaff, *Z. Krist.* **170** (1985) 241.
- ²⁶⁾ G. M. Sheldrick, SHELX-76, *Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, Cambridge, England 1976.
- ²⁷⁾ C. K. Johnson, ORTEP-II, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN 1976.
- ²⁸⁾ G. Müller, unveröffentlichte Methoden.