

Das Schichtenpolymer $\{([C_6H_6SnCl][GaCl_4])_2\}_{x,y}$

Walter Frank

Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes,
Im Stadtwald, D-6600 Saarbrücken

Eingegangen am 6. Dezember 1989

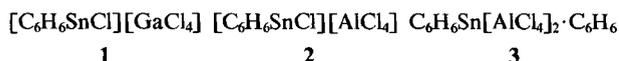
Key Words: (Benzene)chlorotin(+2) tetrachlorogallate(+3) / Network, two-dimensional / Arene-tin π bonding / Gallium complexes / Tin complexes

Heavy Metal π Complexes, V¹⁾. – The Layer Polymer $\{([C_6H_6SnCl][GaCl_4])_2\}_{x,y}$

In the system $C_6H_6/SnCl_2/GaCl_3$ crystalline (benzene)chlorotin(+2) tetrachlorogallate(+3) (**1**) is obtained. According to an X-ray structure analysis ($Pca2_1$) the solid contains polymeric $\{([C_6H_6SnCl][GaCl_4])_2\}_{x,y}$ layers built up by $([C_6H_6SnCl][GaCl_4])_2$ structural units. A unit consists of an $Sn_2Cl_2^{2+}$ four-membered ring, two $GaCl_4^-$ tetrahedra at opposite sides of the

ring plane, and two benzene molecules bound to the tin atoms in a distorted η^6 state. A pseudorotational disorder of one of the benzene ligands was found. The tin-arene bonding is much weaker in **1** compared to the chain polymer $\{([C_6H_6SnCl][AlCl_4])_2\}_x$ (**2**).

Erste Untersuchungen an Systemen des Typs Aren/ $SnCl_2/AlCl_3$ führten Amma und Mitarbeiter Ende der sechziger Jahre durch²⁾. Inzwischen ist eine größere Zahl auch strukturell charakterisierter kristalliner Phasen bekannt, in denen die Bestandteile in unterschiedlichen Molverhältnissen, teilweise auch unterschiedliche Arene nebeneinander, enthalten sind^{3–7)}. Sie können formal als Aren-Additionsverbindungen der Tetrachloroaluminate $[SnCl][AlCl_4]$ und $Sn[AlCl_4]_2$ angesehen werden, wobei die Arenkomponente in der Regel in einem verzerrten η^6 -Modus an die Zinnatome gebunden ist. Gelegentlich sind bei der Kristallisation auch Phasen bevorzugt, die zusätzliches, ungebundenes Aren enthalten. Mit Aren = C_6H_6 wurden bisher die Verbindungen $[C_6H_6SnCl][AlCl_4]$ (**2**)⁴⁾, $[(C_6H_6)_2SnCl][AlCl_4] \cdot C_6H_6$ ⁶⁾ und $C_6H_6Sn[AlCl_4]_2 \cdot C_6H_6$ (**3**)³⁾ beschrieben.



Nur spärliche Angaben liegen zu Arenkomplexen der Zinn(II)-tetrachlorogallate vor. Elementaranalytisch und spektroskopisch charakterisiert wurde lediglich ein [2,2]-Paracyclophankomplex von $[SnCl][GaCl_4]$ ⁸⁾. In der betreffenden Arbeit wird auch ein nicht näher charakterisiertes, aus $SnCl_2$, $GaCl_3$ und Benzol gewonnenes arenhaltiges Produkt, das den Aromaten im Vakuum bereits bei Raumtemperatur abgibt, erwähnt. Bei eigenen Untersuchungen an den Systemen $SnCl_2/GaCl_3/Toluol$ und $SnCl_2/GaCl_3/Benzol$ ⁹⁾ haben wir unter anderem eine benzolhaltige kristalline Phase mit einer interessanten Schichtstruktur gefunden, von der in dieser Arbeit berichtet wird.

Ergebnisse und Diskussion

Aus den klaren, farblosen Lösungen, die man durch Auflösen von $GaCl_3$ und $SnCl_2$ in Benzol bei absolutem Feuch-

tigkeitsausschluß erhält, kann benzolhaltiges, kristallines Material gewonnen werden. Nach Elementaranalysen und röntgenographischen Pulveruntersuchungen entstanden bei unseren Umsetzungen stets Substanzgemenge, deren Zusammensetzung von der Reaktions- bzw. Kristallisationstemperatur abhängig war. Unter Bedingungen, die im experimentellen Teil angegeben sind, erhielten wir eine Probe, die aus mikrokristallinem Material und einigen größeren Kristallen bestand. Letztere können im geschlossenen Röhrchen unter N_2 bei Raumtemperatur aufbewahrt werden. Mittels Einkristallstrukturanalyse haben wir die Phase als (Benzol)chlorozinn(II)-tetrachlorogallat $[C_6H_6SnCl][GaCl_4]$ (**1**) charakterisiert.

Bausteine des Kristallgitters von **1** sind, wie bei $[C_6H_6SnCl][AlCl_4]$ (**2**), C_6H_6 -Moleküle, $Sn_2Cl_2^{2+}$ -Vierringeinheiten und Tetrachloroerdmatalat-Ionen. Während diese Strukturelemente in **2** ein Kettenpolymer, d.h. einen eindimensional unendlichen Verband, aufbauen, liegt **1** als Schichtenpolymer vor (Abb. 1).

Charakteristische Baugruppe des zweidimensional unendlichen Verbandes ist eine, bezogen auf die empirische Formel, dimere Einheit. Sie besteht aus einem nahezu planaren Sn_2Cl_2 -Vierring, an dessen Zinnatome jeweils ein Benzolmolekül gebunden ist, und zwei $GaCl_4$ -Einheiten, die den Vierring beidseitig überspannen (Abb. 2). Der mittlere $Sn-Cl$ -Abstand im Vierring beträgt 262.4 pm. Dies entspricht den Werten, die bei den Arenchlorozinn(II)-tetrachloroaluminaten gefunden wurden. Auch die mittleren Abstände $Ga1-Cl$ (216.5 pm) und $Ga2-Cl$ (216.9 pm) stimmen gut mit entsprechenden Abständen anderer Tetrachlorogallate überein¹⁰⁾. Eine Anordnung von Metall- und Chloratomen, wie sie im Grundgerüst der dimeren Einheit vorliegt, wurde vor kurzem auch im $\{[(C_6H_6)_2SnCl][AlCl_4]_2\}_x$ -Molekül gefunden⁶⁾. Rein formal kann das Gerüst als $[3.3.1.1^{1,5}]$ tricyclisches System oder als zweifach Cl -über-

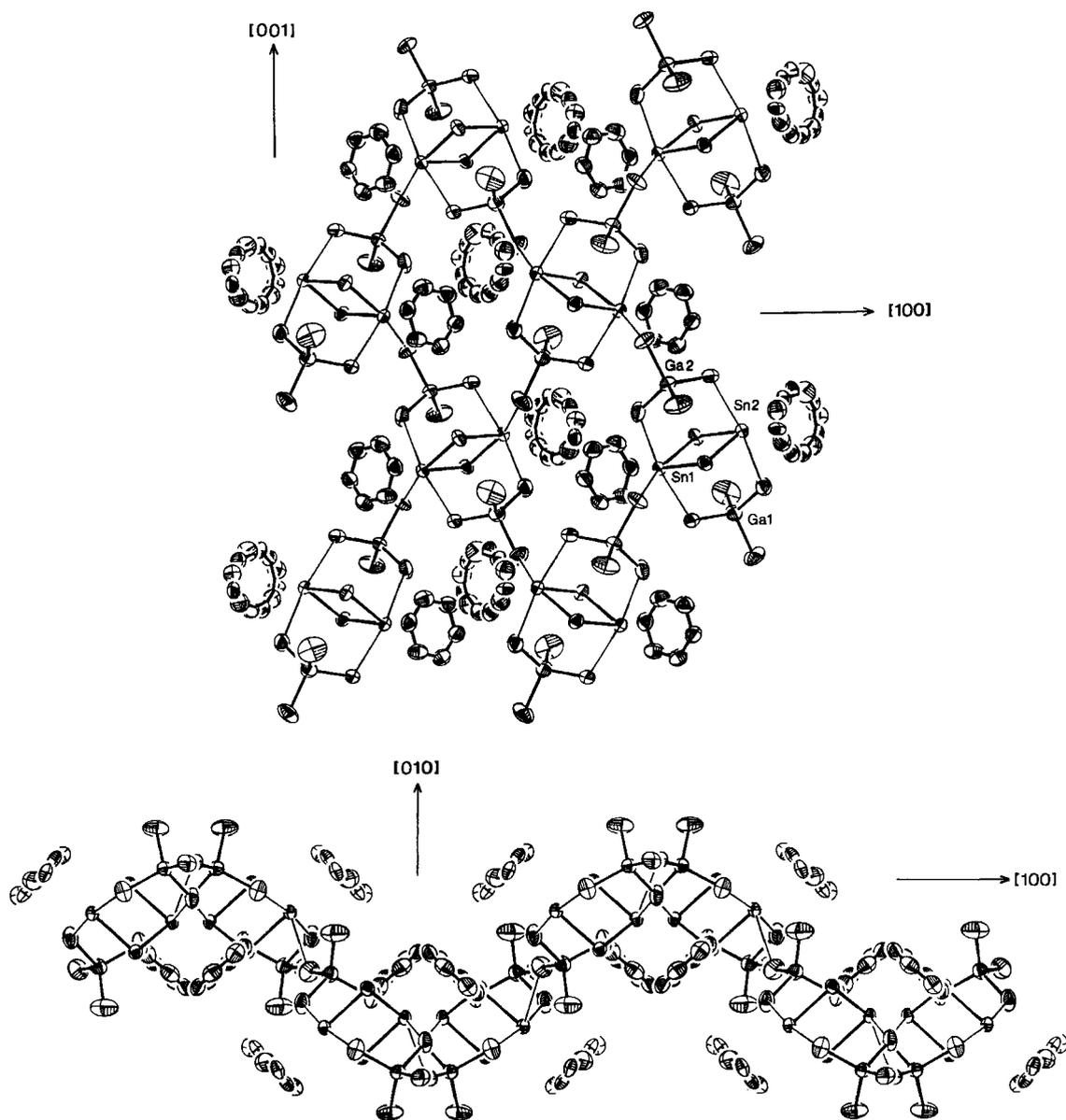


Abb. 1. Zwei Ansichten einer $\{[C_6H_6SnCl][GaCl_4]_2\}_{x,y}$ -Schicht in **1**. Es ist jeweils eine Überlagerung der beiden Teillagen des Benzolringes an Sn2 gezeichnet. Das obere Teilbild mit Blickrichtung $[0-10]$ verdeutlicht den netzartigen Aufbau der Schicht. Im unteren Teilbild (Blickrichtung $[00-1]$) ist die Wellung der Schicht erkennbar. Der Aufbau des Kristallgitters erfolgt über die translatorische Stapelung der Schichten in $[010]$ -Richtung. Zwischen den Schichten wirken lediglich van-der-Waals-Kräfte. Die Schwingungsellipsoide entsprechen in dieser und den folgenden Abbildungen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%

brückter $[-Ga-Cl-Sn-Cl-]_2-$ -Achtring beschrieben werden. Die Konformation dieses Achtringes erinnert an die des Au_4Cl_4 -Ringes in Au_4Cl_6 ¹¹⁾.

Über je eines der beiden terminalen Chloratome an beiden Ga-Atomen (Cl6 und Cl9) erfolgt die Verknüpfung der dimeren Bausteine zum zweidimensional unendlichen, gewellten Netzwerk (Abb. 1 und 2). Eine Masche des Netzes wird von insgesamt vier $[C_6H_6SnCl][GaCl_4]_2$ -Einheiten gebildet. Die Atome Cl5 und Cl10 sind ausschließlich an die Galliumatome gebunden. Ihre entsprechend schwächere Fixierung im Gitter wird durch die vergleichsweise hohen *B*-Werte dokumentiert (Tab. 4)¹²⁾.

Während der Benzolring an Sn1 im Kristall durch van-der-Waals-Kontakte mit benachbarten Baugruppen in einer Stellung festgehalten wird, findet der Ring an Sn2 ausreichend Raum für eine freie Einstellung, wobei er eine von zwei offenbar gleich günstigen Positionen einnehmen kann. Diese Situation kann in der gewählten Raumgruppe nur bei Einführung einer Lagestatistik behandelt werden [Besetzungsfaktoren $0.52(2)$ und $(1-0.52)(2)$]. Wie in allen bisher untersuchten Verbindungen des Typs $[ArenSnCl][AlCl_4]$ und den meisten bekannten Zinn(II)-cyclopentadienylverbindungen¹³⁾ wird in **1** eine unsymmetrische Koordination des Aromaten an den Zinnatomen beobachtet. Sie kann auf

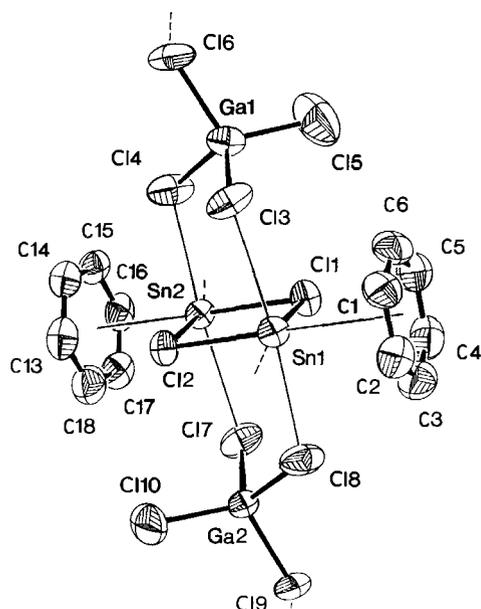


Abb. 2. Ein isolierter, dimerer Grundbaustein in **1**; die Richtungen der weiteren Verknüpfung in einer Schicht sind angedeutet

Tab. 1. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in $[\text{C}_6\text{H}_6\text{SnCl}][\text{GaCl}_4]$ (**1**)

Sn1 - C11	259.3(4)	C11 - Sn1 - C12	80.5(1)
Sn1 - C12	265.4(3)	C11 - Sn1 - C13	87.3(1)
Sn1 - C13	292.3(5)	C11 - Sn1 - C18	85.6(1)
Sn1 - C18	289.6(6)	C11 - Sn1 - C19 ^a	152.6(1)
Sn1 - C19 ^a	326.9(5)	C12 - Sn1 - C13	85.6(1)
		C12 - Sn1 - C18	84.9(1)
Sn1 - C1	348.9(8)	C12 - Sn1 - C19 ^a	72.4(1)
Sn1 - C2	348.3(8)	C13 - Sn1 - C18	169.0(1)
Sn1 - C3	333.1(8)	C13 - Sn1 - C19 ^a	94.7(1)
Sn1 - C4	317.8(8)	C18 - Sn1 - C19 ^a	87.8(1)
Sn1 - C5	318.4(8)		
Sn1 - C6	334.4(9)	C11 - Sn2 - C12	80.2(1)
		C11 - Sn2 - C14	85.8(1)
Sn2 - C11	264.8(3)	C11 - Sn2 - C16 ^{a,1}	70.4(1)
Sn2 - C12	261.5(4)	C11 - Sn2 - C17	86.4(1)
Sn2 - C14	289.4(6)	C12 - Sn2 - C14	86.5(1)
Sn2 - C16 ^{a,1}	318.8(7)	C12 - Sn2 - C16 ^{a,1}	150.4(1)
Sn2 - C17	295.2(5)	C12 - Sn2 - C17	87.8(1)
		C14 - Sn2 - C16 ^{a,1}	87.8(2)
Sn2 - C7	348(2)	C14 - Sn2 - C17	171.0(1)
Sn2 - C8	327(2)	C17 - Sn2 - C16 ^{a,1}	93.7(2)
Sn2 - C9	309(1)		
Sn2 - C10	312(1)	Sn1 - C19 ^a - Ga2	115.9(2)
Sn2 - C11	334(2)	Sn2 - C16 ^{a,1} - Ga1	124.5(3)
Sn2 - C12	351(2)		
Sn2 - C13	309(1)	C13 - Ga1 - C14	107.1(2)
Sn2 - C14	320(2)	C13 - Ga1 - C15	113.1(3)
Sn2 - C15	337(2)	C13 - Ga1 - C16	105.4(2)
Sn2 - C16	342(2)	C14 - Ga1 - C15	111.1(3)
Sn2 - C17	332(2)	C14 - Ga1 - C16	106.0(2)
Sn2 - C18	316(1)	C15 - Ga1 - C16	113.6(3)
Ga1 - C13	218.3(5)	C17 - Ga2 - C18	106.5(2)
Ga1 - C14	219.1(6)	C17 - Ga2 - C19	108.0(2)
Ga1 - C15	212.4(8)	C17 - Ga2 - C110	109.9(3)
Ga1 - C16	216.3(7)	C18 - Ga2 - C19	105.9(2)
		C18 - Ga2 - C110	114.1(3)
Ga2 - C17	218.9(5)	C19 - Ga2 - C110	112.0(2)
Ga2 - C18	219.4(6)		
Ga2 - C19	217.9(6)		
Ga2 - C110	213.5(6)		

ⁱ - 0.5 - x, y, - 0.5 + z. - ⁱⁱ - x, 1 - y, 0.5 + z

die stereochemische Aktivität des einsamen Elektronenpaares am Sn zurückgeführt werden¹³). In Abb. 3 sind die Geometrien der drei in **1** gefundenen Sn-Benzol-Wechselwirkungen skizziert. Die Sn-Atome sind jeweils fast auf einer vertikalen Spiegelebene des Benzols angeordnet.

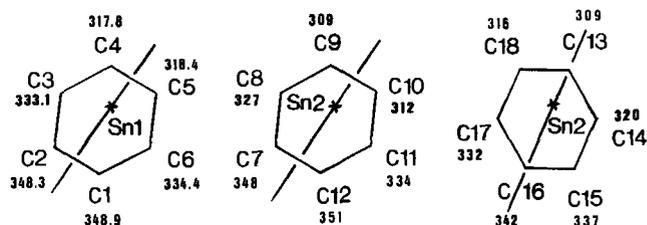


Abb. 3. Zur Geometrie der Aren-Zinn-Bindungen in **1**: die Zinnatome sind annähernd auf einer Spiegelebene des Arens angeordnet. Die Sn-C-Abstände sind in pm angegeben

Die Aren-Zinn- π -Wechselwirkung, für deren Stärke die Bindungsordnung $s(\text{Sn-Aren}) = 2 - \Sigma s(\text{Sn-Cl})$ (Tab. 2) ein besonders anschauliches Maß darstellt⁷), ist im Gallat **1** deutlich schwächer als im Aluminat **2**. Bei einer oberflächlichen Betrachtung könnte dies ausschließlich auf die im Vergleich mit AlCl_3 geringere Acidität von GaCl_3 , verbunden mit einem verminderten Chloridabstraktionsvermögen, zurückgeführt werden. Von Bedeutung ist in diesem Zusammenhang jedoch auch die grundsätzlich unterschiedliche Anordnung der Liganden an den Zinnatomen in **1** und **2**. Die Koordinationsfiguren der Sn-Atome beider Verbindungen sind in guter Näherung als Ψ -pentagonale Bipyramiden beschreibbar (Abb. 4). Während allerdings in **2** der Arenligand axial angeordnet ist und sich in *trans*-Stellung zu einem weniger fest gebundenen Cl-Atom (Sn-Cl1 284 pm) befindet, ist er in **1** jeweils äquatorial angeordnet und befindet

Tab. 2. Daten zum Vergleich der Bindungsverhältnisse an den Zinnatomen im Gallat **1**, im Aluminat **2**³) und in SnCl_2 ²⁵)

	1 (Sn1)	1 (Sn2)	2	SnCl_2
Sn-Cl-Abstände [pm];	259.3; 0.64	261.5; 0.61	261.4; 0.61	266; 0.54
$s(\text{Sn-Cl})^a)$	0.28	0.26	0.15	0.19
	326.9; 0.11	318.7; 0.14	332.4; 0.10	306; 0.19
				322; 0.13
				330; 0.11
				386; 0.02
				386; 0.02
$\Sigma s(\text{Sn-Cl})$	1.88	1.87	1.75	2.00
$s(\text{Sn-Aromat})^b)$	0.12	0.13	0.25	
LSPL [pm] ^{c)}	300.5	295.5 ^{d)}	285	
		292.1 ^{e)}		
RS [pm] ^{f)}	36	46 ^{d)}	54	
		38 ^{e)}		

^{a)} $s(\text{Sn-Cl})$: Bindungsordnung der Sn-Cl-Bindung, berechnet nach $s = \exp[(r_0 - r)/B]$ ²⁶⁾ mit $r = \text{Sn-Cl-Abstand}$, $r_0 = \text{Sn-Cl-Einfachbindungsabstand}$ (242 pm²⁷⁾) und $B = 0.39$. - ^{b)} $s(\text{Sn-Aromat}) = 2 - \Sigma s(\text{Sn-Cl})$. - ^{c)} LSPL: Abstand des Sn-Atoms von der besten Ebene des Aromaten. - ^{d)} C7-C12. - ^{e)} C13-C18. - ^{f)} RS: Entfernung vom Ringschwerpunkt zum Fußpunkt des Lotes vom Zinnatom auf die beste Ebene des Aromaten (ring slippage).

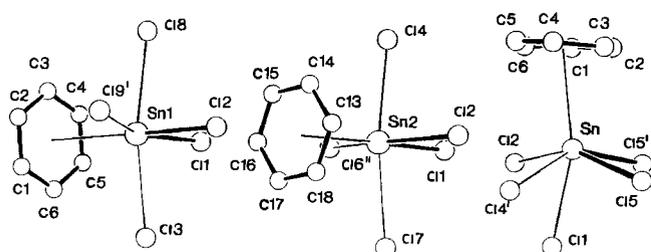


Abb. 4. Koordinationsfiguren der Atome Sn1 (links) und Sn2 (Mitte; es ist nur eine der beiden Teillagen des Benzolliganden gezeichnet) in **1** und des Zinnatoms im Tetrachloroaluminat **2**. Die für ein stereochemisch aktives einsames Elektronenpaar charakteristische Koordinationslücke befindet sich jeweils links des Zinnatoms

sich in *trans*-Stellung zu einem der stärker gebundenen Cl-Atome des Sn_2Cl_2 -Vierrings (Sn1-Cl2 bzw. Sn2-Cl1 265 pm). Eine Korrelation der Zentralatom-Ligand-Abstände *trans*-ständiger Liganden wurde z. B. bei den Antimon(III)-halogeniden nachgewiesen und ausführlich diskutiert¹⁴. Da der Einfluß unterschiedlich stark gebundener *trans*-ständiger Cl-Atome auf die Stärke der Sn-Aren-Bindung nicht hinreichend genau quantitativ erfaßt werden kann, sind die Strukturparameter von **1** und **2** nicht die geeignete Basis, um den Einfluß der Al \leftrightarrow Ga-Substitution auf die Stärke der Aren-Zinn-Wechselwirkung quantitativ zu erfassen.

Für Verbindungen in Systemen Aren/BiCl₃/MCl₃ (M = Al, Ga) belegt ihre Farbigeit auch in Lösung die Arenkomplexierung¹⁵. Die Ergebnisse einer kryoskopischen Molmassenbestimmung an einer Lösung von $[\text{SnCl}][\text{GaCl}_4]$ in Benzol deuten darauf hin, daß $\{[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{SnCl}][\text{GaCl}_4]\}_2$ -Einheiten, analog zu den oben erwähnten $\{[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{SnCl}][\text{AlCl}_4]\}_2$ -Molekülen⁶, vorliegen. Das ¹H-NMR-Spektrum einer Lösung von $[\text{SnCl}][\text{GaCl}_4]$ und C₆H₆ in C₆D₆ weist unabhängig von der Konzentration des Benzols lediglich ein Signal auf, dessen chemische Verschiebung mit der von reinem Benzol übereinstimmt. Die Äquivalenz aller aromatischen Protonen, die demnach auch bei einem Benzolüberschuß erhalten bleibt, läßt vor dem Hintergrund der NMR-Zeitskala auf folgende dynamische Effekte in Lösung schließen: a) einen schnellen Austausch von gebundenen und ungebundenen Benzol- und Deuteriobenzolmolekülen und b) eine schnelle Rotation des unsymmetrischen gebundenen Arens am Zinnatom. Ein Bild, das beide Teillagen des Arens an Sn2 gleichzeitig berücksichtigt, kann als Superposition zweier Momentaufnahmen einer exzentrischen Rotationsbewegung des Arens auf dem Zinnatom betrachtet werden. Die beiden gefundenen Einstellungen dürften aus Symmetriegründen (s. o.) Minima des Energieprofils dieses Vorgangs entsprechen, die bei einer vollständigen Umdrehung des Benzolringes jeweils sechsmal durchlaufen werden. Die Lageanordnung kann somit als „Rest von Moleküldynamik“, der im Kristallgitter erhalten ist, interpretiert werden.

Experimenteller Teil

(Benzol)chlorozinn(+2)-tetrachlorogallat(+3) (**1**): GaCl₃¹⁶ und SnCl₂¹⁷ wurden durch Sublimation gereinigt. Die Umsetzung erfolgte in einer Ganzglasapparatur mit Zerschlagventilen¹⁸. Zu

0,522 g (2,75 mmol) SnCl₂ wurden 0,482 g (2,74 mmol) GaCl₃ und 40 ml absolut trockenes, thiophenfreies¹⁹ Benzol kondensiert. Die Mischung wurde bei 40°C gerührt, bis eine klare Lösung vorlag. Diese wurde bei einem N₂-Druck von 10 Torr langsam eingengt, wobei sich an der Glaswand des Gefäßes farblos, kristalliner Feststoff abschied. Reste des Lösungsmittels wurden im Hochvak. entfernt. Bei der mikroskopischen Untersuchung des Reaktionsproduktes fielen wenige gut ausgebildete Kristalle von **1** auf, die neben feinkristallinem Material vorlagen. Die Ergebnisse einer C,H-Analyse (Fa. Beller, Göttingen) und einer Cl-Bestimmung²⁰, die an Proben der homogenisierten Substanz durchgeführt wurden, wiesen auf einen beträchtlichen C₆H₆-Mangel, bezogen auf die Formel $[\text{C}_6\text{H}_6\text{SnCl}][\text{GaCl}_4]$, hin. Die homogenisierte Substanz besaß keinen einheitlichen Schmelzpunkt. Die Linienmuster röntgenographischer Pulverdiagramme (Doppelradius-Debye-Scherrer-Kamera) von Substanz, die unter veränderten Reaktions- und/oder Kristallisationstemperaturen gewonnen worden war, unterschieden sich zum Teil deutlich. Linien der eingesetzten Elementhalogenide waren in keinem Fall erkennbar. — Kryoskopische Molmassenbestimmung (SnCl₂/GaCl₃ im Molverhältnis 1:1 in Benzol): 1011, ber. 887,6 1 (Dimer), 1043,8 $\{[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{SnCl}][\text{GaCl}_4]\}_2$.

Kristallstrukturanalyse von 1: Von einem farblosen, klar durchsichtigen Kristall von **1**, der zum Schutz vor Feuchtigkeit in einer Glaskapillare eingeschlossen war, wurden zunächst Präzessionsaufnahmen der Schichten *0kl* und *hk0* bis *hk2* des reziproken Gitters durchgeführt. Die Symmetrie der Beugungseffekte und die systematischen Auslöschungen *0kl* mit *l = 2n + 1* und *h0l* mit *h = 2n + 1* wiesen auf die orthorhombischen Raumgruppen *Pcam* (unkonventionelle Aufstellung von *Pbcm*) oder *Pca2₁* hin. Auf einem Vierkreisdiffraktometer wurden anschließend die Gitterkonstanten anhand der Winkelwerte von 22 Reflexmaxima im Bereich 22° < 2Θ < 30° verfeinert und die Reflexintensitäten gemessen. Angaben zum

Tab. 3. Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von **1**^{a)}

Formel	C ₆ H ₆ Cl ₃ GaSn, Molmasse 443,81 g/mol
Kristallgröße	0,30 × 0,13 × 1,10 mm, Kristallsymmetrie <i>mm</i>
<i>a</i>	= 2098,0(4), <i>b</i> = 915,5(2), <i>c</i> = 1407,7(3) pm; Raumgruppe <i>Pca2₁</i> (No 29); <i>Z</i> = 8; <i>V_m</i> = 203,56 cm ³ /mol; <i>d_c</i> = 2,18 g/cm ³ , Vierkreisdiffraktometer Siemens AED2, Mo- <i>K_α</i> -Strahlung (λ = 71,069 pm), Graphitmonochromator, ω/θ-Scan, Scanweite 1,08–1,23°, Meßzeit 18–82 s [abhängig von <i>I/σ(I)</i>], Meßbereich 3 < 2Θ < 50° ^{b)} , <i>T</i> = 18°C
<i>N(hkl_{gesamt})</i>	= 2708, <i>N(hkl_{maßh.})</i> = 2436, <i>N(hkl_{beob.})</i> = 2243
[<i>F</i> > 2σ(<i>F</i>)], LP-Korrektur, empirische Absorptionskorrektur ^{c)} (11 ψ-Scans, <i>T_{min}</i> = 0,178 und <i>T_{max}</i> = 0,448, μ = 48,0 cm ⁻¹), Verfeinerung eines empirischen Parameters für sekundäre Extinktion, Strukturverfeinerung ^{d)} durch Minimierung von Σ <i>w</i> (<i> F_o</i> - <i> F_c</i>) ² , volle Matrix, <i>w</i> = 1/[σ(<i>F</i>) ² + 0,0085 <i>F</i> ²], <i>N</i> (<i>Param.</i>) = 254, <i>R</i> ^{e)} = 0,054, <i>R_w</i> ^{e)} = 0,057, <i>R_{alle}</i> ^{e)} = 0,059, Polarität: η = 0,5(2) ²⁸⁾ , max. Restelektrorendichte 1,2 e/Å ³ (Nähe Atom Sn2)	
Programme:	SHELX-76 ²⁹⁾ , ORTEP-II ³⁰⁾

^{a)} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-75114 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54417, des Autorennamens und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. — ^{b)} Da bei Θ > 22,5° nur noch sehr geringe Reflexintensitäten beobachtet wurden, wurde auf die Messung bei Θ > 25° verzichtet. — ^{c)} Einschließlich einer Korrektur für die „lange Nadel“. — ^{d)} Es wurden Atomformfaktoren für neutrale Atome und Koeffizienten der anomalen Dispersion nach Lit.³¹⁾ verwendet. — ^{e)} *R* bzw. *R_{alle}* = Σ |*F_o* - *|F_c*|/Σ*F_o*, *R_w* = Σ√*w*|*F_o* - *|F_c*|/Σ√*wF_o*.

Meßverfahren und zur weiteren Behandlung der Intensitätsdaten sind Tab. 3 zu entnehmen.

Die Strukturlösung erfolgte mit Hilfe der Schweratommethode. Bereits die *E*-Werte-Statistik wies auf eine azentrische Anordnung der Atome im Kristall hin, und da auf der Geraden 0, 0, *w* im Patterson-Raum keine Maxima zu finden waren, wurde der Strukturlösung die azentrische Raumgruppe *Pca*2₁ zugrundegelegt. Nach Inkrementberechnungen^{21, 22)} war eine Zusammensetzung C₆H₆ · SnCl₂ · GaCl₃ unter Annahme von *Z* = 8, d.h. bei der gewählten Raumgruppe mit zwei symmetrieunabhängigen Zinnatomen in der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur, am besten mit dem Elementarzellenvolumen vereinbar. Die *x*- und *y*-Koordinaten der Zinnatome konnten den Harker-Geraden *u*, 0, 1/2²³⁾ und 1/2, *v*, 0 oder dem Schnitt *u*, *v*, 1/2 in Verbindung mit der Analyse möglicher Sn1 – Sn2-Vektoren, die auch Δz lieferte, entnommen werden.

Tab. 4. Ortskoordinaten und Parameter des Debye-Waller-Faktors für die Atome der asymmetrischen Einheit von 1

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> [Å ²] ^{a)}
sn1	-0,20894(4)	0,2569(1)	0,75000	3,26(4)
sn2	-0,03606(4)	0,2110(1)	0,8686(1)	3,24(4)
ga1	-0,04941(9)	0,4778(2)	0,6075(2)	4,40(8)
ga2	-0,19377(7)	-0,0142(2)	1,0110(2)	3,55(7)
c11	-0,1294(2)	0,4043(4)	0,8534(3)	3,8(1)
c12	-0,1161(2)	0,0614(4)	0,7645(3)	3,5(1)
c13	-0,1396(2)	0,3645(6)	0,5840(4)	5,3(2)
c14	0,0110(2)	0,3323(6)	0,6921(4)	5,9(2)
c15	-0,0608(4)	0,6836(7)	0,6751(8)	9,7(2)
c16	-0,0049(3)	0,4916(7)	0,4691(5)	6,9(2)
c17	-0,1040(2)	0,1006(6)	1,0376(4)	5,3(2)
c18	-0,2536(2)	0,1352(6)	0,9278(4)	5,9(2)
c19	-0,2423(2)	-0,0427(5)	1,1466(4)	5,3(2)
c110	-0,1752(4)	-0,2180(6)	0,9427(5)	7,5(2)
c1	-0,3320(4)	0,4562(9)	0,6451(7)	5,0(3)
c2	-0,3637(4)	0,3864(9)	0,7194(7)	5,0(3)
c3	-0,3458(4)	0,4134(9)	0,8132(7)	5,6(3)
c4	-0,2962(4)	0,5104(9)	0,8327(7)	5,6(3)
c5	-0,2645(4)	0,5803(9)	0,7584(7)	5,0(3)
c6	-0,2824(4)	0,5532(9)	0,6646(7)	5,2(3)
c7	0,1218(8)	0,117(2)	0,914(1)	5,8(3) ^{b)}
c8	0,1068(8)	0,089(2)	0,819(1)	6,5(3) ^{b)}
c9	0,0613(8)	-0,017(2)	0,797(1)	5,0(3) ^{b)}
c10	0,0307(8)	-0,094(2)	0,869(1)	3,5(3) ^{b)}
c11	0,0457(8)	-0,065(2)	0,964(1)	4,1(3) ^{b)}
c12	0,0912(8)	0,040(2)	0,987(1)	6,9(3) ^{b)}
c13	0,0411(7)	-0,071(2)	0,831(1)	5,6(3) ^{b)}
c14	0,0852(7)	0,030(2)	0,796(1)	5,0(3) ^{b)}
c15	0,1191(7)	0,118(2)	0,859(1)	4,4(3) ^{b)}
c16	0,1087(7)	0,105(2)	0,957(1)	4,9(3) ^{b)}
c17	0,0646(7)	0,004(2)	0,991(1)	4,7(3) ^{b)}
c18	0,0307(7)	-0,084(2)	0,928(1)	5,8(3) ^{b)}

^{a)} Nach Lit.²²⁾ aus den *U*_{ij}-Werten berechnet. — ^{b)} Besetzungsfaktor 0,5.

Über Differenz-Fourier-Synthesen wurde das Strukturmodell vervollständigt. Beim Versuch, die Kohlenstoffatome des an Sn2 gebundenen Benzolliganden mit anisotropen Temperaturfaktoren zu verfeinern, wurden C—C-Bindungslängen zwischen 118 und 164 pm und beinahe doppelt so große *U*_{ij}-Werte wie bei den C-Atomen an Sn1 erhalten, so daß eine Lageanordnung dieses Arens anzunehmen war. Unter Verwendung starrer Benzolgerüste (C—C: 139,5 pm und C—C—C: 120°C) gelang eine Verfeinerung des statistischen Modells. Der *R*-Wert verbesserte sich dabei von 0,062 bei 248 freien Variablen auf 0,054 bei 254 freien Variablen signifikant.

Die Einbeziehung von Wasserstoffatomen in berechneten Positionen führte, gemessen am *R*-Wert, nicht zu einer Verbesserung des Strukturmodells. Ihr Beitrag zu den *F*_c-Werten wurde deshalb vernachlässigt. Weitere Angaben zur Strukturverfeinerung sind Tab. 3 zu entnehmen²⁴⁾.

CAS-Registry-Nummer

1: 126190-98-5

- 1) W. Frank, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 2) T. Auel, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 5941.
- 3) M. S. Weininger, P. F. Rodesiler, E. L. Amma, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 751.
- 4) P. F. Rodesiler, T. Auel, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 7405.
- 5) H. Schmidbaur, T. Probst, B. Huber, G. Müller, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **365** (1989) 53.
- 6) H. Schmidbaur, T. Probst, B. Huber, O. Steigelmann, G. Müller, *Organometallics* **8** (1989) 1567.
- 7) W. Frank, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, Manuskript zur Publikation angenommen.
- 8) H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, J. Hofmann, G. Müller, *Chem. Ber.* **122** (1989) 265.
- 9) W. Frank, unveröffentlichte Ergebnisse 1985.
- 10) W. Frank, W. Hönle, A. Simon, *Z. Naturforsch., Teil B*, im Druck.
- 11) D. Belli Dell' Amico, F. Calderazzo, F. Marchetti, S. Merlino, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 2257.
- 12) Bei der Strukturverfeinerung ergaben sich keine Hinweise auf eine Fehlordnung dieser Cl-Atome.
- 13) P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* **26** (1986) 217.
- 14) J. F. Sawyer, R. J. Gillespie, *Progr. Inorg. Chem.* **34** (1986) 65.
- 15) W. Frank, J. Weber, E. Fuchs, *Angew. Chem.* **99** (1987) 68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 74.
- 16) G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Bd. II, S. 852, F. Enke-Verlag, Stuttgart 1978.
- 17) Lit.¹⁶⁾, Bd. II, S. 753.
- 18) Zu dieser Technik siehe z.B.: P. H. Plesch, *High Vacuum Techniques for Chemical Syntheses and Measurements*, Cambridge University Press, Cambridge 1989.
- 19) Das Benzol wurde mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, destilliert und durch Erhitzen mit CaH₂ unter Rückfluß getrocknet. Die Aufbewahrung erfolgte ohne Trockenmittel in zugeschmolzenen Glasampullen.
- 20) J. R. Caldwell, H. V. Moyer, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **7** (1935) 38.
- 21) W. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, Leopold Voss-Verlag, Leipzig 1934.
- 22) A. I. Kitaigorodsky, *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, New York 1961.
- 23) Aus der Existenz eines Maximums bei 1/2, 0, 1/2 mit dem Doppelten des erwarteten Gewichts folgt $x(\text{Sn1}) \approx x(\text{Sn2}) \approx 0,25$.
- 24) Nach Abschluß der Verfeinerung haben wir im Hinblick auf die Fehlordnung noch einmal die Wahl der Raumgruppe überprüft. Filmaufnahmen bei langer Belichtungszeit ergaben keine Hinweise auf Überstrukturreflexe, die die Wahl einer größeren Elementarzelle erforderlich gemacht hätten, und in den maximalen translationengleichen Untergruppen P112₁, (P2)₁, P1a1 (Pc) und Pc11 (Pc) gelang die Verfeinerung der Struktur nicht.
- 25) J. M. van den Berg, *Acta Crystallogr.* **14** (1961) 1002.
- 26) I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **41** (1985) 244.
- 27) M. W. Lister, L. E. Sutton, *Trans. Faraday Soc.* **37** (1941) 406.
- 28) D. Rogers, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **37** (1981) 734.
- 29) G. M. Sheldrick, *SHELX-76, A Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1975.
- 30) J. K. Johnson, *ORTEP-II*, Rep. ORNL-3794, revised version, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn. 1971.
- 31) *International Tables for X-Ray Crystallography*, Bd. 4, Kynoch, Birmingham 1974.
- 32) W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12** (1959) 609.

[396/89]