

Schwermetall- π -Komplexe.

XI ^{*}. Synthese, Struktur und thermisches Verhalten von Bis(1,2,4-trimethylbenzol)thallium(I)-tetrachloroaluminat bzw. -gallat — Zum Einfluß des Gegenions auf Struktur und Stabilität eines kationischen Bis(aren)hauptgruppenmetallkomplexes

Walter Frank ^{*}, Gitta Korrell, Guido J. Reiß

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Straße, D-67663 Kaiserslautern, Deutschland

Eingegangen den 10. April 1995

Abstract

Bis(1,2,4-trimethylbenzene)thallium(+1) tetrachloroaluminate(+3) (**1**) has been prepared from 1,2,4-trimethylbenzene, thallium(I) chloride and aluminium trichloride. In an analogous reaction with gallium trichloride, bis(1,2,4-trimethylbenzene)thallium(+1) tetrachlorogallate(+3) (**2**) was obtained. The colourless compounds crystallize isotypically in the triclinic space group $P\bar{1}$ (**1**: $a = 9.525(2)$ Å, $b = 10.903(2)$ Å, $c = 11.972(2)$ Å, $\alpha = 102.39(2)^\circ$, $\beta = 90.29(1)^\circ$, $\gamma = 107.96(1)^\circ$ at $T = -90 \pm 1^\circ\text{C}$; **2**: $a = 9.585(2)$ Å, $b = 10.923(2)$ Å, $c = 11.966(2)$ Å, $\alpha = 102.18(2)^\circ$, $\beta = 90.66(2)^\circ$, $\gamma = 107.74(2)^\circ$ at $T = -90 \pm 1^\circ\text{C}$; $Z = 2$). In the solid state the compounds can be described as dimeric thallium(I) tetrachlorometallates with a skeleton similar to that of $(\text{TeI}_4)_4$, shielded by four arenes coordinated in pairs at the thallium atoms. The complete 'molecules' have point group symmetry $\bar{1}$. According to DTA measurements, the compounds lose all the coordinated arenes simultaneously, **1** at 59°C and **2** at 51°C , yielding pure thallium(+1) tetrachlorometallates. The different thermal stability, the mean Tl–C(arene) bond lengths and indirectly the corresponding Tl–Cl bond lengths show the thallium–arene π -bonding to be significantly weaker in the gallate **2** than in the aluminate **1**.

Zusammenfassung

Bis(1,2,4-trimethylbenzol)thallium(I)-tetrachloroaluminat (**1**) und Bis(1,2,4-trimethylbenzol)thallium(I)-tetrachlorogallat (**2**) wurden aus 1,2,4-Trimethylbenzol, Thallium(I)-chlorid und Aluminiumtrichlorid bzw. Galliumtrichlorid hergestellt. Die farblosen Verbindungen kristallisieren isotyp in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (**1**: $a = 9.525(2)$ Å, $b = 10.903(2)$ Å, $c = 11.972(2)$ Å, $\alpha = 102.39(2)^\circ$, $\beta = 90.29(1)^\circ$, $\gamma = 107.96(1)^\circ$ bei $T = -90 \pm 1^\circ\text{C}$; **2**: $a = 9.585(2)$ Å, $b = 10.923(2)$ Å, $c = 11.966(2)$ Å, $\alpha = 102.18(2)^\circ$, $\beta = 90.66(2)^\circ$, $\gamma = 107.74(2)^\circ$ bei $T = -90 \pm 1^\circ\text{C}$; $Z = 2$). Im festen Zustand liegen dimere Thallium(I)-tetrachlorometallate mit einem $(\text{TeI}_4)_4$ -ähnlichen Gerüst vor, die durch eine Solvathülle aus vier paarweise an die Tl-Atome gebundenen Arenmolekülen stabilisiert werden. Die resultierenden quasimolekularen Einheiten weisen die Punktsymmetrie $\bar{1}$ auf. Nach DTA-Messungen verlieren beide Verbindungen die gebundenen Arenmoleküle in einer einstufigen Reaktion bei 59°C (**1**) bzw. 51°C (**2**). Neben den unterschiedlichen Arenabgabepertemperaturen zeigen auch die Tl–C(Aren)-Abstände und indirekt die korrespondierenden Tl–Cl-Abstände, daß die Thallium–Aren- π -Wechselwirkung im Gallat **2** signifikant schwächer ist als im Aluminat **1**.

Keywords: Thallium complexes; Bis(arene) complexes; Thallium–arene π -bonding; Tetrachloroaluminates; Tetrachlorogallates; Crystal structure

^{*} X. Mitteilung siehe Lit. [1].

^{*} Corresponding author.

1. Einleitung

Anhand systematischer Untersuchungen an Systemen des Typs Aren/BiCl₃ [2,3], Aren/AlCl₃/BiCl₃ [4], Aren/AlCl₃/Hg₂Cl₂ [5] und Aren/AlCl₃/SnCl₂ [6] haben wir uns bemüht, die grundlegenden Einflüsse auf die Stärke der Hauptgruppenmetall–Aren- π -Wechselwirkung über den Vergleich *strukturchemisch hinreichend ähnlicher* Verbindungen aufzuzeigen. Inzwischen ist eine genügende Zahl von Strukturen mit befriedigender Qualität bekannt, um den Einfluß der Basizität des Arens und sterischer Faktoren zu analysieren. Noch nicht Gegenstand ausführlicher Betrachtungen war bislang die Rolle des Anions in kationischen Mono- und Bis(aren)komplexen.

Die Wechselwirkung von Arenen mit Ga^I, In^I bzw. Tl^I konnte von Schmidbaur und Mitarbeitern bereits vor einiger Zeit nachgewiesen werden [7]. Nachdem es uns vor kurzem gelungen war, mit $\{[(1,3,5-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Tl}][\text{AlCl}_4]\}_2$ (**1**) erstmals ein Arenaddukt des Thallium(I)-tetrachloroaluminats strukturell zu charakterisieren [1], haben wir mit dem Aromaten Pseudocumol (1,2,4-Trimethylbenzol) neben der analogen Verbindung $\{[(1,2,4-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Tl}][\text{AlCl}_4]\}_2$ (**2**) auch ein *isotypes* Gallat $\{[(1,2,4-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Tl}][\text{GaCl}_4]\}_2$ (**3**) erhalten. Die Isotypie des Verbindungspaares ermöglicht es, den Einfluß des Anionenwechsels auf die Substanzeigenschaften und die strukturellen Verhältnisse weitgehend unabhängig von anderen koordinationschemischen Einflüssen zu untersuchen.

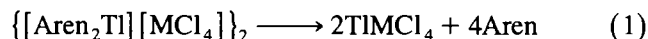
2. Synthese, Charakterisierung und thermisches Verhalten

Bei Zugabe einer äquimolaren Menge AlCl₃ zu einer Suspension von TlCl in Pseudocumol löst sich der gesamte Feststoff in kurzer Zeit auf, ohne daß erwärmt werden muß. Statt AlCl₃ kann auch GaCl₃, InCl₃ oder TlCl₃ mit entsprechendem Ergebnis eingesetzt werden. Während man aus den Lösungen, die durch Zugabe der beiden letztgenannten Halogenide erhalten werden, bei Kristallisationsversuchen lediglich die Edukte zurückerhält (röntgenographisch nachgewiesen), ist bei Verwendung der beiden leichteren Homologen arenhaltiges farbloses kristallines Material isolierbar. Die Elementaranalysen der hydrolyseempfindlichen und vakuumlabilen Verbindungen (**1** und **2**) weisen übereinstimmend auf eine Zusammensetzung TlCl·MCl₃·2Aren hin. Bemerkenswert ist die deutlich größere Vakuumstabilität und Hydrolyseempfindlichkeit von **2** (M = Ga) im Vergleich zu **1** (M = Al).

Die ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchung gibt keine Hinweise auf die Existenz inerter Arenkomplexe in Lösung. Wie bei den Arenkomplexen des Gallium(I) [7,8] liegt über den gesamten zugäng-

lichen Temperaturbereich ein schneller Austausch der Arenliganden vor. Während die Detektion des ²⁷Al-Resonanzsignals von **1** keine Schwierigkeiten bereitet, konnte das bei einer chemischen Verschiebung von ca. 250 ppm [8] erwartete ⁷¹Ga-Resonanzsignal des GaCl₄⁻-Anions bei Untersuchung der Lösungen von **2** in verschiedenen Arenen bislang nicht gefunden werden. Dies deutet auf eine sehr große Signalbreite hin. Bedenkt man, daß das ²⁷Al-Signal von **1** in Pseudocumol eine Halbwertsbreite von 85 Hz aufweist, während für 'freies' AlCl₄⁻ in CH₂Cl₂ 3.9 Hz [9] gefunden wird, läßt ein Wert von 180 Hz für 'freies' GaCl₄⁻ im selben Lösungsmittel [10] für das Signal von **2** im Aren eine Halbwertsbreite von einigen tausend Hertz erwarten. Nach den spektroskopischen Befunden ist für die MCl₄⁻-Einheiten in Lösung auf jeden Fall eine beträchtliche Abweichung von der maximal möglichen Punktsymmetrie T_d und eine entsprechende koordinative Beanspruchung zu erwarten.

Über DTA-Untersuchungen kombiniert mit röntgenographischen Pulveruntersuchungen haben wir — wie im Zusammenhang mit dem Mesitylenkomplex **3** in [1] ausführlich beschrieben — auch für **1** und **2** nachgewiesen, daß die gebundenen Arenmoleküle in einem Schritt gemäß (1) abgegeben werden.



M = Al: T = 58.8°C

(scharfer endothermer DTA-Effekt)

M = Ga: T = 50.8°C

(scharfer endothermer DTA-Effekt)

Die differentialthermoanalytisch bestimmte Arenabgabetemperatur ist als experimentell gut zugängliche Größe ein geeignetes Maß für die thermische Stabilität von Metallhalogenid-Arensolvaten. Sie liegt beim Gallat erheblich niedriger als beim Aluminat.

3. Strukturen

Kristallstrukturanalysen von **1** und **2** wurden bei einer Temperatur von -90°C an ausgewählten Kristallen durchgeführt. Die Substanzen kristallisieren isotyp in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$. Es liegen dimere Einheiten vor, die im Gegensatz zu dem kürzlich von uns beschriebenen asymmetrisch aufgebauten Mesitylenderivat **3** [1] die kristallographische Punktsymmetrie $\bar{1}$ aufweisen (Abb. 1). Das Bauprinzip der arenstabilisierten, dimeren Thallium(I)-tetrachloroaluminat haben wir bereits am Beispiel von **3** ausführlich erläutert. Die Verbindungen können als doppel-seconorcubanähnliche Polycyclen oder als zweikernige Thalliumkomplexe mit verbrückenden Tetrachlorometallatoliganden beschrieben werden. Da alle Tl–Cl-Abstände (Tabelle 1) im 'anorganischen Teil' der Strukturen größer sind als im

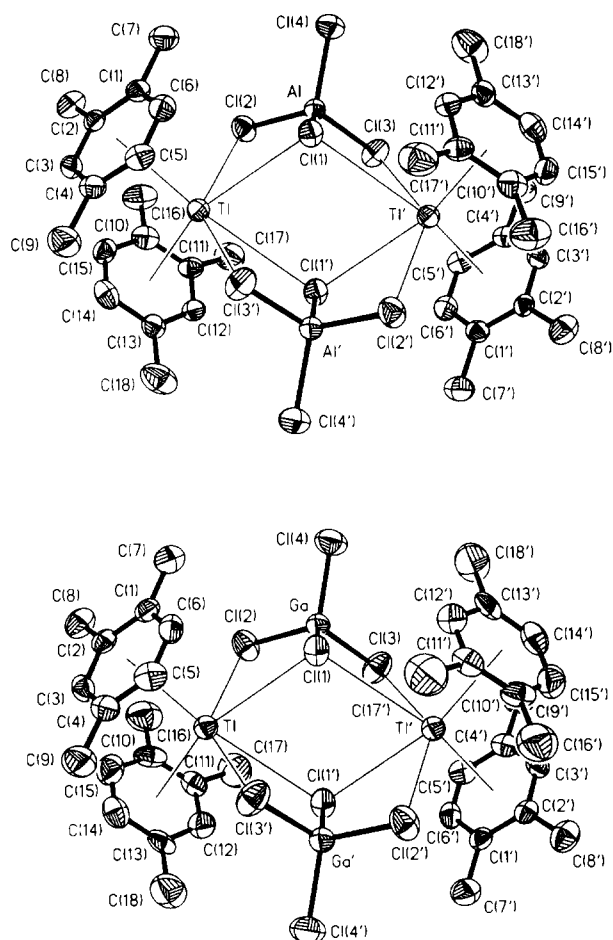


Abb. 1. Festkörperstrukturen des dimeren Bis(1,2,4-trimethylbenzyl)thallium(I)-tetrachloroaluminats (**1**, oben) und des dimeren Bis(1,2,4-trimethylbenzyl)thallium(I)-tetrachlorogallats (**2**, unten). Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50%. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die große Ähnlichkeit der Verbindungen erlaubt es, die Auswirkungen des Anionenaustauschs auf die Stärke der Thallium–Aren-Bindungen unabhängig von störenden koordinationschemischen Unterschieden zu untersuchen.

festen Thallium(I)-chlorid [11], muß man von einer ionischen Formulierung $\{[(1,2,4-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Tl}]^+[\text{MCl}_4]^- \}_2$ ausgehen. Es verwundert deshalb nicht, daß die thermischen Parameter wie bei anderen ionischen Tetrachlorometallaten in guter Näherung mit Bewegungen der MCl_4^- -Tetraeder als starre Körper beschrieben werden können (**1**: $R = 0.039$; **2**: $R = 0.021$) [12]. Die aus den Diagonalelementen des T-Tensors berechneten Amplituden der translatorischen 'rigid body'-Bewegung betragen 0.21, 0.21 bzw. 0.20 Å für **1** und 0.23, 0.23 bzw. 0.22 Å für **2**, die entsprechend aus dem L-Tensor ermittelten Amplituden der angularen Bewegung 3.0°, 4.0° bzw. 4.8° und 3.7°, 5.3° bzw. 5.6°. Die Bindung an die Thalliumzentren hat keine signifikanten Abweichun-

Tabelle 1
Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°)^a

	1	2
Tl...M	4.106(2)	4.114(1)
Tl...M'	4.209(2)	4.219(1)
Tl–Cl(1)	3.385(1)	3.382(2)
Tl–Cl(2)	3.358(1)	3.332(2)
Tl–Cl(1')	3.516(2)	3.519(2)
Tl–Cl(3')	3.344(2)	3.333(2)
Tl–C(1)	3.286(5)	3.300(6)
Tl–C(2)	3.281(5)	3.269(6)
Tl–C(3)	3.292(5)	3.254(5)
Tl–C(4)	3.265(6)	3.257(6)
Tl–C(5)	3.229(6)	3.276(7)
Tl–C(6)	3.240(6)	3.250(7)
Tl–C(10)	3.415(6)	3.397(7)
Tl–C(11)	3.347(6)	3.343(7)
Tl–C(12)	3.304(6)	3.300(7)
Tl–C(13)	3.315(5)	3.381(7)
Tl–C(14)	3.348(5)	3.372(6)
Tl–C(15)	3.378(5)	3.408(7)
M–Cl(1)	2.144(3) [2.151]	2.182(2) [2.193]
M–Cl(2)	2.132(2) [2.143]	2.171(2) [2.188]
M–Cl(3)	2.135(2) [2.147]	2.172(2) [2.190]
M–Cl(4)	2.106(2) [2.117]	2.141(2) [2.160]
C(1)–C(6)	1.411(8) [1.417]	1.391(9) [1.400]
C(1)–C(2)	1.384(6) [1.392]	1.388(7) [1.397]
C(2)–C(3)	1.393(7) [1.400]	1.399(8) [1.408]
C(3)–C(4)	1.393(8) [1.400]	1.378(9) [1.387]
C(4)–C(5)	1.384(6) [1.392]	1.382(7) [1.391]
C(5)–C(6)	1.382(8) [1.388]	1.368(8) [1.372]
C(1)–C(7)	1.525(8) [1.533]	1.509(8) [1.518]
C(2)–C(8)	1.516(9) [1.523]	1.496(9) [1.505]
C(4)–C(9)	1.516(9) [1.524]	1.499(8) [1.509]
C(10)–C(15)	1.378(8) [1.398]	1.377(10) [1.390]
C(10)–C(11)	1.403(7) [1.415]	1.374(9) [1.396]
C(11)–C(12)	1.374(8) [1.383]	1.384(10) [1.398]
C(12)–C(13)	1.385(8) [1.396]	1.387(9) [1.402]
C(13)–C(14)	1.406(7) [1.418]	1.378(9) [1.400]
C(14)–C(15)	1.378(9) [1.387]	1.382(11) [1.396]
C(10)–C(16)	1.486(9) [1.497]	1.500(11) [1.515]
C(11)–C(17)	1.468(8) [1.480]	1.505(9) [1.522]
C(13)–C(18)	1.489(10) [1.499]	1.492(10) [1.507]
M...Tl...M'	94.2(1)	94.2(1)
Tl...M...Tl'	85.8(1)	85.8(1)
Cl(1)–Tl–Cl(2)	61.8(1)	63.0(1)
Cl(1)–Tl–Cl(1')	69.7(1)	69.4(1)
Cl(2)–Tl–Cl(1')	92.3(1)	92.1(1)
Cl(1)–Tl–Cl(3')	80.4(1)	79.8(1)
Cl(2)–Tl–Cl(3')	140.0(1)	140.7(1)
Cl(1')–Tl–Cl(3')	60.6(1)	61.6(1)
Cl(1)–M–Cl(4)	111.2(1)	111.4(1)
Cl(2)–M–Cl(4)	109.4(1)	110.1(1)
Cl(3)–M–Cl(4)	109.9(1)	110.2(1)
Cl(1)–M–Cl(2)	108.2(1)	107.3(1)
Cl(1)–M–Cl(3)	108.1(1)	107.6(1)
Cl(2)–M–Cl(3)	110.0(1)	110.2(1)
Tl–Cl(1)–M	93.2(1)	92.8(1)
Tl–Cl(1)–Tl'	110.3(1)	110.6(1)
M–Cl(1)–Tl'	92.9(1)	92.4(1)
Tl–Cl(2)–M	94.1(1)	94.4(1)
M–Cl(3)–Tl'	97.9(1)	97.8(1)

^a In Klammern sind schwingungskorrigierte Werte [12] ausgegeben.

Tabelle 2
Daten zur Geometrie der Aren–Thallium-Wechselwirkungen in **1** und **2**

	COR ^a (Å)	LSPL ^b (Å)	C ^c (Å)	RS ^d (Å)	ANG ^e (°)	EW ^f (°)
<i>Aluminat 1</i>						
Aren 1 (C1–C6)	2.965	2.950	3.265	0.298	5.9	61.1
Aren 2 (C10–C15)	3.056	3.050	3.351	0.191	3.6	
<i>Gallat 2</i>						
Aren 1 (C1–C6)	2.973	2.961	3.268	0.267	5.2	62.8
Aren 2 (C10–C15)	3.074	3.064	3.367	0.248	4.6	

^a COR: Abstand des Thalliumatoms zum Zentrum des Arensechsrings.

^b LSPL: Abstand des Thalliumatoms von der besten Ebene durch die Atome des Arensechsrings.

^c C: Mittlerer Abstand der Atome des Arensechsrings vom Thalliumatom.

^d RS: Entfernung vom Fußpunkt des Lots vom Thalliumatom auf die beste Ebene des Ringes zum Ringzentrum (ring slippage).

^e ANG: Winkel zwischen der Geraden durch Thalliumatom und Zentrum des Arensechsrings und der Normalen seiner besten Ebene.

^f EW: Ebenenwinkel der besten Ebenen der beiden Arenliganden.

Tabelle 3
Kristalldaten, Meßparameter und Angaben zur Verfeinerung der Strukturen von **1** und **2**

	1	2
Empirische Formel	C ₁₈ H ₂₄ AlCl ₄ Tl	C ₁₈ H ₂₄ GaCl ₄ Tl
Kristallgröße (mm)	0.2 × 0.3 × 0.35	0.15 × 0.3 × 0.3
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)
<i>a</i> (Å)	9.525(2)	9.585(2)
<i>b</i> (Å)	10.903(2)	10.923(2)
<i>c</i> (Å)	11.972(2)	11.966(2)
α (°)	102.39(2)	102.18(2)
β (°)	90.29(1)	90.66(2)
γ (°)	107.96(1)	107.74(2)
<i>V</i> (Å ³)	1151.8(4)	1162.5(5)
<i>Z</i>	2	2
Molmasse (g mol ⁻¹)	613.5	656.3
$\rho_{\text{ber.}}$ (Mg m ⁻³)	1.77	1.88
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	7.51	8.54
<i>F</i> (000)	588	624
Diffraktometer	Siemens P4 mit LT2-Kühlanlage	
Scan-Typ	ω	ω
$2\theta_{\text{max}}$ (°)	57.5	51.0
Gemessene Reflexe	-12 < <i>h</i> < 12 -14 < <i>k</i> < 14 0 < <i>l</i> < 16	-11 < <i>h</i> < 11 -12 < <i>k</i> < 1 -14 < <i>l</i> < 14
Temperatur (K)	183 ± 1	183 ± 1
Gemessene Reflexe	6802	5022
Unabhängige Reflexe	5863	4211
Beobachtete Reflexe	5126	3740
<i>F</i> / σ (<i>F</i>)-Kriterium	2	1
Parameter	266	266
<i>R</i> ; <i>R</i> (alle)	0.036; 0.042	0.036; 0.039
<i>wR</i> ; <i>wR</i> (alle)	0.029; 0.031	0.020; 0.032
[$w^{-1} = \sigma^2(F)$]		
Restelektronendichte (e Å ⁻³) max./min	1.09/ - 1.06	0.73/ - 1.34
Korrekturen	LP, Absorption (numerisch)	
Maximale Parameter- verschiebung/Standard- abweichung im letzten Verfeinerungszyklus	Ohne H-Atome	< 0.1
	Mit H-Atomen	0.72

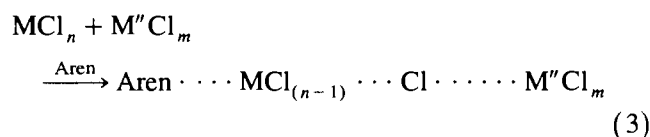
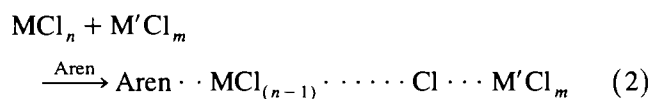
gen der Arenringe von der Planarität zur Folge und auch die C(Aren)–C(Aren)-Bindungslängen lassen keinen Einfluß der Metallkoordination erkennen. Geometrische Daten zur Arenkoordination sind in Tabelle 2 aufgeführt. Um einen differenzierten Einblick in die Bindungsverhältnisse zu erhalten, haben wir dem Brownschen Formalismus [13] folgend Bindungsordnungen für alle relevanten Al–Cl-, Ga–Cl- und Tl–Cl-Abstände berechnet. Leider war nur für Al–Cl eine ausreichend experimentell abgesicherte Beziehung zwischen Bindungslänge r und Bindungsordnung s bekannt $\{r_0(\text{Al-Cl}) = 2.032 \text{ für } s = \exp[(r - r_0)/0.37] \text{ [13]}\}$. Wir haben deshalb auf der Basis von 22 Umgebungen in Tetrachlorogallaten bzw. 15 Umgebungen in binären und ternären Thallium(I)-halogeniden nach der Vorschrift in [13] $r_0(\text{Ga-Cl}) = 2.065$ bzw. $r_0(\text{Tl-Cl}) = 2.515$ ermittelt. Die mit den genannten r_0 -Parametern für $s(\text{Tl-Cl})$, $s(\text{Ga-Cl})$ und $s(\text{Al-Cl})$ berechneten Werte ergeben die Bindungsordnungssummen $\sum s(\text{Tl-Cl}) = 0.37$ und $\sum s(\text{Al-Cl}) = 3.08$ für **1** bzw. $\sum s(\text{Tl-Cl}) = 0.39$ und $\sum s(\text{Ga-Cl}) = 3.04$ für **2**. Unter der realistischen Annahme, daß die Bindungsordnungssumme über alle Bindungen eines Thalliumatoms in **1** oder **2** den Wert eins aufweist, können Bindungsordnungssummen $\sum s(\text{Tl-Aren}) = 1 - \sum s(\text{Tl-Cl})$ für **1** zu 0.63 und für **2** zu 0.61 berechnet werden. Unter Berücksichtigung der Unterschiede bei den individuellen Thallium–Aren-Abständen lassen sich ungefähre Bindungsordnungen $s(\text{Tl-Aren})$ zwischen 0.25 und 0.35 abschätzen. Die Arenliganden sind demzufolge erheblich fester an das Thallium gebunden als die Tetrachlorometallate.

Einen ähnlichen Aufbau wie **1** und **2** weisen die ebenfalls centrosymmetrischen Bis(benzol)gallium(I)-tetrahalogengallat-Dimere in **4** [14] und **5** [15] auf. Unterschiede werden deutlich, wenn man die Varianz der Ga^I-X-Abstände [X = Cl (**4**): 3.10–3.72 Å; X = Br (**5**): 3.21–3.80 Å] und der Tl–Cl-Abstände (**1**: 3.34–3.52 Å bzw. **2**: 3.32–3.52 Å) vergleicht. Im Gegensatz zu **4** und **5** ist bei **1** und **2** der Übergang von einer $1\kappa\text{Cl}:2\kappa\text{Cl}'$, $2\kappa\text{Cl}''$ — zu einer $1\kappa\text{Cl}$, $1\kappa\text{Cl}'$: $2\kappa\text{Cl}$, $2\kappa\text{Cl}''$ — verbrückten Anordnung weitgehend vollzogen. Zurückzuführen ist dies auf den deutlich größeren Ionenradius von Tl⁺ im Vergleich mit Ga⁺.

4. Metall–Aren-Bindungsstärke und thermische Stabilität von **1** und **2** im Vergleich

Bei bindungstheoretischen Betrachtungen der Metall–Aren-Wechselwirkung von Arenkomplexen der p-Elemente wurden die neben den Arenkontakten stets vorhandenen zusätzlichen (meist Halogen-) Kontakte in der Regel ganz oder teilweise vernachlässigt [7,16]. Daß diese Wechselwirkungen aber einen erheblichen Einfluß auf die Metall–Aren-Bindungsstärke haben, zeigt be-

reits die in Kapitel 2 erwähnte unterschiedliche Stabilität der Verbindungen **1** und **2**. Wegen der weitgehenden Ähnlichkeit des Aufbaus gehen wir davon aus, daß die unterschiedliche Neigung der Verbindungen zur Arenabgabe hauptsächlich durch unterschiedlich feste Metall–Aren-Bindungen bestimmt wird, für die der unterschiedliche Einfluß der anionischen Komponente AlCl_4^- bzw. GaCl_4^- und damit indirekt die unterschiedliche Lewis-Acidität der zugrundeliegenden Säuren AlCl_3 bzw. GaCl_3 verantwortlich ist. In einer formalen Betrachtung, bei der zur Vereinfachung lediglich von einem verbrückenden Halogenatom und einem koordinierten Arenmolekül ausgegangen wird, und bei der $\text{M}'\text{Cl}_m$ die verglichen mit $\text{M}''\text{Cl}_m$ stärkere Lewis-Säure ist, stellt sich die Situation wie folgt dar:



Je weiter — in Abhängigkeit von der Lewis-Acidität der beteiligten Metallhalogenide — die Chloridabstraktion fortgeschritten ist, umso größer ist die zu erwartende positive Ladung des Metallzentrums M und umso stärker die Bindung zum elektronenreichen π -System des Arens. Die unterschiedliche Bindungsstärke sollte sich einerseits direkt an den Metall–Aren-Abständen, andererseits indirekt an den korrespondierenden Metall–Halogen-Abständen ablesen lassen. Im konkreten Fall der Verbindungen **1** und **2** zeigt die Analyse der relevanten Strukturdaten (Tabellen 1 und 2) für das Aluminat wie erwartet einen engeren Aren-Kontakt des Thalliums. Bei den Metall–Halogen-Wechselwirkungen wird der beschriebene Effekt teilweise maskiert, da jeweils drei Cl-Atome Tl- und Al- bzw. Ga-Zentren verbrücken und der dimere Aufbau den Kontakt einer MCl_4 -Gruppierung mit zwei Tl-Zentren bzw. umgekehrt bedingt. Während die Abstände Tl–Cl(1) bzw. Tl–Cl(1') in den beiden Verbindungen im Rahmen des experimentellen Fehlers gleich sind, sind Tl–Cl(2) und Tl–Cl(3') im Gallat signifikant kürzer als im Aluminat. Besitzen die Angaben zur Geometrie der Tl–Aren-WW bedingt durch den großen Streukraftunterschied von Tl- und C-Atomen eine große Unsicherheit und deshalb bei den relativ kleinen Änderungen für sich allein genommen keine hinreichende Aussagekraft, so ergibt sich jedoch in Verbindung mit den signifikanten Unterschieden bei den Tl–Cl-Abständen und den korrespondierenden Al–Cl- bzw. Ga–Cl-Abständen ein vollkommen konsistenter Satz von Strukturdaten, der die oben entwickelten Vorstellungen vom Einfluß der anionischen Komponente bestätigt.

5. Experimenteller Teil

Die Darstellung und Handhabung der luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen **1** und **2** erfolgte unter getrocknetem und desoxigeniertem Stickstoff an einer modifizierten Stockschen Hochvakuumapparatur [17]. 1,2,4-Trimethylbenzol wurde über Lithiumaluminiumhydrid refluxiert und auf ausgeheiztes Molekularsieb (4 Å) destilliert. AlCl₃ und GaCl₃ wurden durch mehrfache Sublimation gereinigt und stets direkt eingesetzt. Thallium(I)-chlorid wurde mehrere Tage bei 200°C am Hochvakuum getrocknet. Für die thermische Analyse wurde kristallines Material vorsichtig im leichten Vakuum (4 × 10⁻¹ bar) von anhaftendem Lösungsmittel befreit. Jeweils ca. 20 mg der Substanzen wurden unter Inertgasbedingungen in spezielle, dünnwandige Glasampullen eigener Konstruktion überführt. Die Ampullen wurden daraufhin unter anhaltender Kühlung im Eisbad und geringem Inertgasunterdruck abgeschmolzen und in den Meßkopf einer mit Gallium und Zinn geeichten L 62-DTA-Apparatur der Firma Linseis eingebracht. Messungen wurden in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 320°C mit einer Aufheizrate von 2°C min⁻¹ gegen Al₂O₃ durchgeführt. Die Aufnahme röntgenographischer Pulverdiagramme erfolgte mit einer Doppelradius-Debye-Scherrer-Kamera der Fa. Phillips mit Nigefilterter Cu-Strahlung bzw. mit einer Guinier-Simon-Kamera FR 553 der Fa. Enraf-Nonius. Hypothetische Pulverdiagramme erhielten wir für TiCl₃ [11], InCl₃ [18] und TiCl₃ [19] mit dem Programm LAZY-PULVERIX [20], für TlAlCl₄ und TlGaCl₄ unter Verwendung der Angaben in Lit. [21] (Baryttyp, Gitterkonstanten) und den Ortskoordinaten von [NH₄][AlCl₄] [22] mit der xpow-Routine des SHELXTL-Plus-Programmpakets [23]. NMR: Bruker AM 400; ¹H [400.13 MHz, C₆D₆ intern (δ = 7.15 ppm)]; ¹³C [100.62 MHz, C₆D₆ intern (δ = 128.0 ppm)]; ²⁷Al (104.26 MHz, [Al(D₂O)₆]³⁺ extern); ⁷¹Ga (122.03 MHz, [Ga(H₂O)₆]³⁺ extern). CH-Analysen: Elementaranalyser 400, Perkin-Elmer; Analytische Abteilung des Fachbereichs Chemie der Universität Kaiserslautern.

5.1. Di-μ-tetrachloroaluminato-1κCl, 1κCl' : 2κCl, 2κCl''-bis(bis(η⁶-1,2,4-trimethylbenzol)thallium) (1)

TiCl₃ (0.206 g, 0.86 mmol) und 0.117 g (0.88 mmol) AlCl₃ wurden in einem Kolben vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 10 ml 1,2,4-Trimethylbenzol versetzt. Nach kurzzeitigem Rühren erhielt man eine blaßgelbe, klare Lösung über wenig weißem Feststoff. Aus dem Filtrat des Reaktionsgemisches bildeten sich beim langsamen Abkühlen auf 0°C farblose, rautenförmige Kristalle von **1**, von denen insgesamt 0.454 g (86%) isoliert werden konnten. ¹H-NMR (in C₆D₆) δ: 2.04 [s, 6H, CH₃, H(7), H(8)]; 2.16 [s, 3H, CH₃, H(9)];

6.85 [s, 1H, H(3)]; 6.88 [d, ³J(HH) = 8 Hz, 1H, H(6)]; 6.97 [d, ³J(HH) = 8 Hz, 1H, H(5)] ppm. ¹³C-NMR (in C₆D₆) δ: 19.27 [q, ¹J(CH) = 126 Hz, C(7)]; 19.61 [q, ¹J(CH) = 126 Hz, C(8)]; 20.97 [q, ¹J(CH) = 126 Hz, C(9)]; 126.77 [d, ¹J(CH) = 149 Hz, C(5)]; 129.83 [d, ¹J(CH) = 151 Hz, C(6)]; 130.77 [d, ¹J(CH) = 158 Hz, C(3)]; 133.28 [s, C(1)], 135.16 [s, C(4)]; 136.17 [s, C(2)] ppm. ²⁷Al-NMR (in C₆D₆ bzw. 1,2,4-Trimethylbenzol) δ: 101.81 [s, AlCl₄⁻, ν(1/2) = 52 Hz] bzw. 102.0 [s, AlCl₄⁻, ν(1/2) = 85 Hz] ppm. Die Löslichkeit in Benzol war für eine kryoskopische Molmassenbestimmung nicht ausreichend. C₃₆H₄₈Tl₂Al₂Cl₈ (1227.1): ber. C, 35.2; H, 3.9%; gef. C, 35.2; H, 3.9%.

5.2. Di-μ-tetrachlorogallato-1κCl, 1κCl' : 2κCl, 2κCl''-bis(bis(η⁶-1,2,4-trimethylbenzol)thallium) (2)

Auf ein Gemenge von 0.137 g (0.57 mmol) TiCl₃ und 0.1 g (0.57 mmol) GaCl₃ wurden bei Raumtemperatur 10 ml 1,2,4-Trimethylbenzol gegeben. Die Feststoffe lösten sich innerhalb kurzer Zeit auf und man erhielt eine blaßgelbe, klare Lösung, aus der beim langsamen Abkühlen auf 0°C farblose, plättchenförmige, zum Teil verwachsene Kristalle von **2** kristallisierten, von denen 0.333 g (89%) isoliert wurden. ¹H-NMR (in C₆D₆) δ: 2.04 [s, 6H, CH₃, H(7), H(8)]; 2.16 [s, 3H, CH₃, H(9)]; 6.85 [s, 1H, H(3)]; 6.88 [d, ³J(HH) = 8 Hz, 1H, H(6)]; 6.97 [d, ³J(HH) = 7 Hz, 1H, H(5)] ppm. ¹³C-NMR (in C₆D₆) δ: 19.25 [q, ¹J(CH) = 130 Hz, C(7)]; 19.66 [q, ¹J(CH) = 127 Hz, C(8)]; 20.95 [q, ¹J(CH) = 126 Hz, C(9)]; 126.77 [d, ¹J(CH) = 149 Hz, C(5)]; 129.85 [d, ¹J(CH) = 155 Hz, C(6)]; 130.8 [d, ¹J(CH) = 152 Hz, C(3)]; 133.37 [s, C(1)]; 135.15 [s, C(4)]; 136.19 [s, C(2)] ppm. ⁷¹Ga-NMR (in 1,2,4-Trimethylbenzol): bislang konnte noch kein Signal für das GaCl₄⁻-Ion gefunden werden. C₃₆H₄₈Tl₂Ga₂Cl₈ (1312.6): ber. C, 32.9; H, 3.7%; gef. C, 33.1; H 3.6%.

Bei analogen Versuchen mit InCl₃ oder TiCl₃ konnten röntgenographisch nur die Edukte TiCl₃ und InCl₃ bzw. TiCl₃ nachgewiesen werden.

5.3. Kristallstrukturanalysen

Die Auswahl geeigneter Kristalle von **1** und **2** erfolgte unter dem Polarisationsmikroskop. Aus einer größeren Zahl von Individuen, die keine sichtbaren Verwachsungen aufwiesen und sich optisch einheitlich verhielten, wurden im Hinblick auf die für die angestrebte Präzision der Strukturparameter notwendige numerische Absorptionskorrektur solche ausgesucht, die der triklinpinakoidalen Klasse angehörten und bei denen lediglich die Formen {100}, {010} und {001} entwickelt waren. Sie wurden unter Inertgasbedingungen in Kapillaren aus Lindemann-Glas eingeschlossen und jeweils direkt anschließend im Kühlstrahl eines Siemens-P4-Diffraktometers montiert. Die Gitterkonstanten wurden anhand

Tabelle 4

Ortskoordinaten und Parameter des Debye–Waller-Faktors (berechnet nach Lit. [24]) für die Atome der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur von **1**

	x	y	z	B (Å ²)
Tl	0.15227(3)	0.20649(2)	0.18800(2)	3.17(1)
Al	-0.1523(2)	-0.1592(2)	0.1703(1)	3.2(1)
Cl(1)	-0.1812(2)	-0.0158(2)	0.0825(1)	3.9(1)
Cl(2)	0.0275(1)	-0.0626(1)	0.2979(1)	4.5(1)
Cl(3)	-0.1017(2)	-0.3104(2)	0.0479(1)	5.2(1)
Cl(4)	-0.3447(2)	-0.2426(2)	0.2491(1)	4.8(1)
C(1)	-0.0654(5)	0.2968(5)	0.3782(4)	3.3(3)
C(2)	0.0742(5)	0.3709(5)	0.4298(4)	3.0(3)
C(3)	0.1619(6)	0.4729(5)	0.3834(4)	3.3(3)
C(4)	0.1147(6)	0.4978(5)	0.2827(5)	3.6(3)
C(5)	-0.0230(5)	0.4211(5)	0.2292(5)	3.8(3)
C(6)	-0.1128(6)	0.3221(5)	0.2762(4)	3.8(3)
C(7)	-0.1680(6)	0.1868(6)	0.4274(6)	4.9(3)
C(8)	0.1333(7)	0.3475(7)	0.5385(5)	4.8(3)
C(9)	0.2120(7)	0.6105(6)	0.2350(6)	5.8(3)
C(10)	0.4387(6)	0.1809(5)	0.3443(4)	4.2(3)
C(11)	0.4440(6)	0.1088(5)	0.2331(4)	3.7(3)
C(12)	0.4813(6)	0.1714(5)	0.1443(5)	3.7(3)
C(13)	0.5131(6)	0.3069(5)	0.1588(4)	3.7(3)
C(14)	0.5075(6)	0.3800(6)	0.2698(5)	4.4(3)
C(15)	0.4700(6)	0.3166(6)	0.3584(5)	4.1(3)
C(16)	0.4072(7)	0.1181(7)	0.4438(6)	6.2(3)
C(17)	0.4127(8)	-0.0352(6)	0.2119(6)	6.5(3)
C(18)	0.5588(8)	0.3689(8)	0.0599(6)	7.0(3)

von 25 Reflexen im Bereich $22^\circ < 2\theta < 25^\circ$ verfeinert. Verwendet wurde, wie auch bei der anschließenden Intensitätsdatensammlung, graphitmonochromatisierte

Tabelle 5

Ortskoordinaten und Parameter des Debye–Waller-Faktors (berechnet nach Lit. [24]) für die Atome der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur von **2**

	x	y	z	B (Å ²)
Tl	0.15250(3)	0.20650(3)	0.18771(3)	3.64(2)
Ga	-0.1523(1)	-0.1568(1)	0.1717(1)	3.99(5)
Cl(1)	-0.1795(2)	-0.0113(2)	0.0806(2)	4.9(1)
Cl(2)	0.0306(2)	-0.0568(2)	0.3009(2)	5.7(1)
Cl(3)	-0.1016(2)	-0.3104(2)	0.0476(2)	6.4(1)
Cl(4)	-0.3471(2)	-0.2396(2)	0.2511(2)	6.6(2)
C(1)	-0.0653(6)	0.2983(5)	0.3764(5)	3.7(3)
C(2)	0.0746(6)	0.3704(5)	0.4274(5)	3.6(3)
C(3)	0.1628(6)	0.4703(5)	0.3790(5)	4.0(3)
C(4)	0.1178(6)	0.4976(5)	0.2798(5)	4.2(3)
C(5)	-0.0219(6)	0.4257(5)	0.2298(5)	4.7(3)
C(6)	-0.1081(7)	0.3270(5)	0.2760(5)	4.2(3)
C(7)	-0.1679(7)	0.1911(6)	0.4249(6)	6.0(3)
C(8)	0.1250(7)	0.3439(6)	0.5360(5)	5.6(3)
C(9)	0.2131(7)	0.6084(6)	0.2324(6)	6.7(4)
C(10)	0.4396(7)	0.1837(6)	0.3420(6)	5.2(3)
C(11)	0.4438(7)	0.1109(5)	0.2341(6)	4.5(3)
C(12)	0.4776(7)	0.1693(6)	0.1416(6)	5.6(3)
C(13)	0.5183(6)	0.3057(6)	0.1607(5)	4.7(3)
C(14)	0.5090(7)	0.3778(6)	0.2682(6)	5.3(3)
C(15)	0.4719(7)	0.3185(6)	0.3596(6)	6.4(4)
C(16)	0.4075(8)	0.1167(7)	0.4403(6)	9.0(4)
C(17)	0.4075(8)	-0.0367(6)	0.2109(7)	9.3(4)
C(18)	0.5566(8)	0.3707(7)	0.0625(6)	8.6(4)

Mo K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Weitere Angaben zur Messung und zur Behandlung der Intensitätsdaten sind Tabelle 3 zu entnehmen. Die Ähnlichkeit der Gitterkonstanten deutete bereits auf eine Isotypie von **1** und **2** hin. Die zunächst für **2** ermittelten Ortskoordinaten konnten deshalb unmittelbar für die Verfeinerung der Struktur von **1** eingesetzt werden. Die *E*-Werte-Statistik wies bei beiden Verbindungen auf eine centrosymmetrische Anordnung der Atome im Kristall hin. Die Strukturlösung von **2** mit direkten Methoden wurde deshalb unter Annahme der centrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ durchgeführt. Über Differenz-Fouriersynthesen konnte das Strukturmodell vervollständigt werden. Nach Verfeinerungsrechnungen (kleinste Quadrate, volle Matrix) unter Berücksichtigung anisotroper Atomauslenkungen der Tl-, Cl-, Al- und C-Atome ergab eine weitere ΔF -Synthese Restelektroendichtemaxima für die überwiegende Zahl der Wasserstoffatome. Für die Endverfeinerung wurden die restlichen H-Atome in berechneten Positionen ergänzt. Die Methylsubstituenten wurden als starre Gruppen ($C-H = 0.96 \text{ \AA}$, $H-C-H = 109.5^\circ$) behandelt, für die Wasserstoffatome an den Aren-Ringatomen wurden individuelle U_{iso} -Werte, für die drei Wasserstoffatome einer Methylgruppe wurde jeweils ein gemeinsamer U_{iso} -Wert verfeinert. Verfeinerungsversuche in der azentrischen Raumgruppe $P1$ führten bei beiden Verbindungen nicht zu einem sinnvolleren Ergebnis. Für die Rechnungen stand das SHELXTL-Plus-Programmpaket [23] auf einer DEC VAXstation 4000 VLC bzw. einer SGI IRIS-Indigo zur Verfügung.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 404055 und CSD 404056 angefordert werden.

Dank

Wir danken dem Fonds der chemischen Industrie für seine Unterstützung.

Literatur

- [1] W. Frank, G. Korrell und G.J. Reiß, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 621 (1995) 765.
- [2] W. Frank, J. Schneider und S. Müller-Becker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1993) 799.
- [3] S. Müller-Becker, W. Frank und J. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 61 (1993) 1072.
- [4] W. Frank, J. Weber und E. Fuchs, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 68; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 74.
- [5] W. Frank und B. Dincher, *Z. Naturforsch., Teil B*, 42 (1987) 828.
- [6] W. Frank, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 585 (1990) 121.
- [7] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 893; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 893.

- [8] H. Schmidbaur, T. Zafiropoulos, W. Bublak, P. Burkert und F.H. Köhler, *Z. Naturforsch., Teil A*, 41 (1986) 315.
- [9] J. Wilinski und R.J. Kurland, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 2233.
- [10] B.R. McGarvey, M.J. Taylor und D.J. Tuck, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 2010.
- [11] K. Meyerhoff, *Acta Crystallogr.*, 12 (1959) 330.
- [12] V. Schomaker und K.N. Trueblood, *Acta Crystallogr., Teil B*, 24 (1968) 63.
- [13] I.D. Brown und D. Altermatt, *Acta Crystallogr., Teil B*, 41 (1985) 441.
- [14] H. Schmidbaur, U. Thewalt und T. Zafiropoulos, *Organometallics*, 2 (1983) 1550.
- [15] M. Uson-Finkenzeller, W. Bublak, B. Huber, G. Müller und H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch., Teil B*, 41 (1986) 346.
- [16] G.A. Bowmaker und H. Schmidbaur, *Organometallics*, 9 (1990) 1813.
- [17] (a) D.F. Shriver und M.A. Drezdon, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, 2. Aufl., J. Wiley and Sons, New York, 1986; (b) A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 47 (1914) 3112; *ibid.*, 49 (1916) 143.
- [18] P. Vitse und M.A. Seyed-Sadjadi, *J. Appl. Crystallogr.*, 11 (1978) 292.
- [19] D.H. Templeton und G.F. Carter, *J. Phys. Chem.*, 58 (1954) 940.
- [20] K. Yvon, W. Jeitschko und E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.*, 10 (1977) 73.
- [21] G. Meyer und E. Schwan, *Z. Naturforsch., Teil B*, 35 (1980) 117.
- [22] G. Mairesse, P. Barbier, J.-P. Wignacourt, A. Rubbens und F. Wallart, *Can. J. Chem.*, 56 (1978) 764.
- [23] G.M. Sheldrick, *SHELXTL-Plus, Release 4.22 / I*, Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison, WI, 1991.
- [24] W.C. Hamilton, *Acta Crystallogr.*, 12 (1959) 609.