

*Journal of Organometallic Chemistry*, 208 (1981) 327–334  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

**ISOLIERUNG UND STRUKTUR DES DREIKERNIGEN  
HEXAMETHYLBENZOLZIRKONIUM-KOMPLEXES  $[(\text{Me}_6\text{C}_6)_3\text{Zr}_3\text{Cl}_6]^{2+}$   
 $[(\text{Al}_2\text{Cl}_7)^-]_2$**

FRIEDERIKE STOLLMAIER und ULF THEWALT \*

*Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung, Universität Ulm, Oberer Eselsberg, D-7900  
Ulm-Donau (B.R.D.)*

(Eingegangen den 8. Oktober 1980)

**Summary**

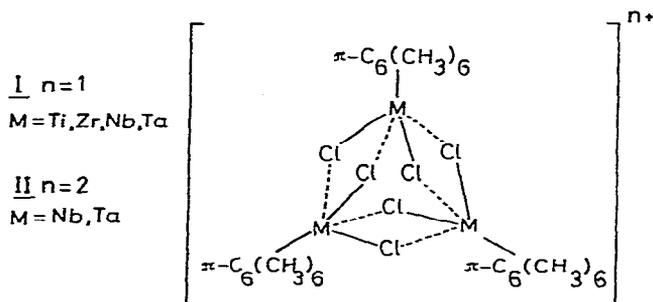
Crystals of the trinuclear complex  $[(\text{Me}_6\text{C}_6)_3\text{Zr}_3\text{Cl}_6][\text{Al}_2\text{Cl}_7]_2$  have been obtained from the reaction of  $\text{ZrCl}_4$ , hexamethylbenzene,  $\text{AlCl}_3$ , and Al in benzene. They are monoclinic, space group  $C2/c$ , with  $Z = 4$  and lattice parameters  $a$  14.167(3),  $b$  27.779(7),  $c$  15.721(3) Å and  $\beta$  94.27(4)°. The Zr atoms form a regular triangle. Each pair of Zr atoms is bridged by two Cl atoms. The fifth coordination site of each Zr atom is occupied by a  $h^6$ - $\text{Me}_6\text{C}_6$  group. The cation is almost isostructural with the known trinuclear cation  $[(\text{Me}_6\text{C}_6)_3\text{Nb}_3\text{Cl}_6]^{2+}$ . Important distances are: Zr—Zr 3.35, Zr—Cl 2.56, and Zr—center of  $\text{C}_6$  ring 2.17 Å. One of the two independent  $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$  anions occurs in a staggered conformation and one occurs in an eclipsed conformation.

**Zusammenfassung**

Kristalle des Dreikernkomplexes  $[(\text{Me}_6\text{C}_6)_3\text{Zr}_3\text{Cl}_6][\text{Al}_2\text{Cl}_7]_2$  lassen sich aus dem bei der Umsetzung von  $\text{ZrCl}_4$ , Hexamethylbenzol,  $\text{AlCl}_3$  und Al in Benzol entstehenden Produktgemisch isolieren. Sie sind monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ , mit  $Z = 4$  und den Gitterkonstanten  $a$  14.167(3),  $b$  27.779(7),  $c$  15.721(3) Å und  $\beta$  94.27(4)°. Die Zr-Atome bilden die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks. Sie sind über je zwei Cl-Atome verbrückt. Die fünfte Koordinationsstelle eines jeden Zr-Atoms ist durch eine  $h^6$ -Hexamethylbenzolgruppe besetzt. Das Komplexkation ist nahezu isostrukturell mit dem bekannten  $[(\text{Me}_6\text{C}_6)_3\text{Nb}_3\text{Cl}_6]^{2+}$ -Kation. Wichtige Abstände: Zr—Zr 3.35, Zr—Cl 2.56 und Zr—Ringzentrum 2.17 Å. Das eine der beiden unabhängigen  $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ -Anionen weist eine verdeckte, das andere eine gestaffelte Konformation auf.

## Einleitung

1966 berichteten Fischer und Röhrscheid über salzartige dreikernige Übergangsmetall-Aromaten-Komplexe, für deren Kationen sie die Strukturformel I vorschlugen.



Die Darstellung erfolgte mittels der "reduzierenden Friedel-Crafts-Synthese" aus den betreffenden Metallchloriden, Hexamethylbenzol,  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{Al}$ -Pulver in der Schmelze und anschließender Hydrolyse der Reaktionsmassen [1]. Die Richtigkeit der Strukturformel I für die Nb-Verbindung (mit  $\text{Cl}^-$  als Anion) konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden [2]. Die Kationen des Typs I mit  $M = \text{Nb}$  und  $\text{Ta}$  können leicht ein Elektron abgeben; dabei findet nach Aussage von ESR-Untersuchungen an Lösungen der Komplexe Dimerisierung statt [3,4]. Eine Strukturbestimmung an dem TCNQ-Salz des Nb-Komplexkations ergab jedoch, dass, jedenfalls mit  $\text{TCNQ}^-$  als Anion, im kristallinen Zustand keine Dimerisierung erfolgt und dass die Struktur der Kations durch die Formel II wiedergegeben wird [5].

Da für die Komplexkationen I mit  $M = \text{Ti}$  bzw.  $\text{Zr}$  der Beweis für die Richtigkeit der angenommenen Strukturformel bisher ausstand, haben wir versucht, geeignete kristalline Salze darzustellen, um an ihnen eine Röntgenstrukturanalyse durchzuführen. Bei diesen Untersuchungen sind wir (unerwartet) auf einen Zirkoniumkomplex des Typs II gestossen. In der vorliegenden Arbeit werden die Isolierung und die Struktur von  $[(\text{Me}_6\text{C}_6)_3\text{Zr}_3\text{Cl}_6][\text{Al}_2\text{Cl}_7]_2$  behandelt. Die Verbindung wird im folgenden mit A bezeichnet.

## Experimentelles und Strukturbestimmung

Darstellung von Tris[(di- $\mu$ -chloro)(hexamethylbenzol)zirkonium]bis[heptachlorodialuminat],  $[(\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_6)_3\text{Zr}_3\text{Cl}_6][\text{Al}_2\text{Cl}_7]_2$  (A). 1.0 g  $\text{Al}$ -Griess (37 mmol), 1.0 g  $\text{AlCl}_3$  (7.5 mmol), 1.0 g Hexamethylbenzol (6.2 mmol), 1.4 g  $\text{ZrCl}_4$  (6.0 mmol) und 20 ml Benzol ( $\text{O}_2$ -frei, über  $\text{Na}$  getrocknet und unter  $\text{N}_2$  destilliert) wurden unter Argon in ein starkwandiges Glasrohr eingefüllt. Die mit flüssigem Stickstoff gekühlte Röhre wurde dann zugeschmolzen. Bei Raumtemperatur nahm das Gemisch eine gelbe Farbe an, und die unmittelbare Umgebung der  $\text{Al}$ -Körnchen färbte sich innerhalb einiger Stunden braun. Die Röhre wurde dann 5 h lang in einem Stahlmantel auf  $120^\circ\text{C}$  erhitzt und anschliessend langsam abgekühlt. Achtung: Es ist unbedingt darauf zu achten, dass wasserfrei gearbeitet wird, da sonst die Röhre unter Druck steht. Die flüssige Phase besass

TABELLE 1  
ORTS- UND TEMPERATURPARAMETER DER ATOME <sup>a</sup>

Atom	x	y	z	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Zr(1)	0.3813(1)	0.63377(4)	0.2435(1)	0.056(1)	0.045(1)	0.036(1)	0.004(1)	0.0038(5)	-0.002(1)
Zr(2)	0.5000	0.51924(6)	0.2500	0.079(1)	0.041(1)	0.029(1)	0.0	0.0078(8)	0.0
C(1)	0.3749(2)	0.5526(1)	0.1403(2)	0.077(2)	0.062(2)	0.038(2)	-0.002(1)	-0.004(2)	-0.008(2)
C(2)	0.3773(2)	0.5528(1)	0.3482(2)	0.079(2)	0.055(2)	0.041(2)	0.008(1)	0.014(2)	-0.003(2)
C(3)	0.5019(2)	0.6590(1)	0.3556(2)	0.060(2)	0.064(2)	0.053(2)	-0.019(2)	0.006(2)	0.002(2)
C(1)	0.2874(10)	0.6972(6)	0.1756(9)	0.067(9)	0.087(11)	0.070(10)	0.040(9)	0.009(8)	0.023(8)
C(2)	0.3027(8)	0.7070(5)	0.2619(9)	0.050(8)	0.073(9)	0.070(9)	0.020(8)	-0.001(7)	0.020(7)
C(3)	0.2670(11)	0.6751(6)	0.3237(8)	0.090(11)	0.083(10)	0.052(8)	0.005(8)	0.010(8)	0.035(9)
C(4)	0.2111(10)	0.6342(6)	0.2957(11)	0.078(10)	0.069(10)	0.110(13)	0.039(9)	0.041(9)	0.020(8)
C(5)	0.2017(10)	0.6245(6)	0.2028(11)	0.056(9)	0.099(12)	0.108(13)	-0.020(11)	0.012(9)	-0.013(9)
C(6)	0.2415(11)	0.6547(7)	0.1470(10)	0.065(10)	0.104(13)	0.085(12)	0.019(10)	-0.001(9)	0.025(9)
C(7)	0.4472(15)	0.4996(6)	0.1694(9)	0.153(16)	0.046(8)	0.061(10)	-0.004(7)	0.027(11)	-0.020(10)
C(8)	0.5453(17)	0.4405(6)	0.1730(9)	0.178(19)	0.039(8)	0.056(10)	0.007(7)	0.043(12)	0.012(10)
C(9)	0.5996(13)	0.4424(5)	0.2524(11)	0.139(16)	0.041(8)	0.090(12)	0.007(8)	0.018(12)	0.022(9)
C(1a)	0.3208(12)	0.7348(6)	0.1110(11)	0.121(14)	0.116(13)	0.113(14)	0.080(11)	0.046(11)	0.035(11)
C(2a)	0.3549(12)	0.7528(6)	0.2922(13)	0.113(14)	0.040(8)	0.182(19)	-0.015(10)	-0.008(13)	0.003(9)
C(3a)	0.2797(13)	0.6869(8)	0.4188(8)	0.134(15)	0.215(21)	0.039(8)	-0.028(11)	0.002(9)	0.072(15)
C(4a)	0.1591(13)	0.6036(6)	0.3571(13)	0.124(15)	0.117(14)	0.176(19)	0.076(13)	0.100(14)	0.028(12)
C(5a)	0.1411(12)	0.5813(7)	0.1725(16)	0.067(11)	0.147(18)	0.264(27)	-0.095(18)	0.028(14)	-0.045(12)
C(6a)	0.2275(14)	0.6441(8)	0.0502(10)	0.147(17)	0.199(21)	0.053(10)	-0.013(11)	-0.047(10)	0.040(15)
C(7a)	0.3882(16)	0.4355(6)	0.0831(10)	0.239(24)	0.092(13)	0.072(11)	0.037(10)	-0.061(13)	-0.008(14)
C(8a)	0.5952(15)	0.4361(5)	0.0907(10)	0.227(22)	0.069(10)	0.086(12)	-0.019(9)	0.083(13)	-0.003(12)
C(9a)	0.7081(15)	0.4427(6)	0.2576(13)	0.133(17)	0.106(14)	0.156(18)	0.019(13)	0.036(14)	0.062(13)
Al(1)	0.0365(4)	0.4254(2)	0.3701(3)	0.109(4)	0.072(3)	0.059(3)	0.005(2)	0.019(2)	0.015(3)
Al(2)	0.5078(4)	0.2664(2)	0.3704(3)	0.104(4)	0.071(3)	0.074(3)	0.002(2)	0.018(3)	0.010(3)
C(1)	-0.0905(4)	0.4107(2)	0.4216(4)	0.154(5)	0.200(6)	0.126(4)	0.031(4)	0.080(4)	0.013(4)
C(4)	0.1084(4)	0.3643(1)	0.3337(3)	0.141(4)	0.071(3)	0.116(3)	-0.006(2)	0.015(3)	0.034(3)
C(6)	0.1246(4)	0.4746(2)	0.4396(3)	0.198(5)	0.103(3)	0.091(3)	-0.021(3)	-0.018(3)	0.009(4)
C(7)	0.0	0.4655(2)	0.2500	0.150(5)	0.049(3)	0.074(3)	0.0	-0.001(3)	0.0
C(8)	0.5118(4)	0.2138(2)	0.4653(3)	0.149(4)	0.127(4)	0.096(3)	0.040(3)	0.026(3)	0.009(3)
C(9)	0.3868(3)	0.3090(2)	0.3658(3)	0.119(4)	0.110(3)	0.123(4)	-0.016(3)	0.026(3)	0.033(3)
C(10)	0.6317(3)	0.3066(2)	0.3679(3)	0.119(4)	0.126(4)	0.104(3)	-0.015(3)	0.004(3)	-0.031(3)
C(11)	0.5000	0.2206(2)	0.2500	0.119(5)	0.053(3)	0.092(4)	0.0	0.018(3)	0.0

<sup>a</sup> Die Temperaturfaktoren haben die Form  $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^2 + \dots + 2U_{12}hb^*c^*)]$ .

nun eine rötliche und die feste Phase eine braunschwarze Farbe. Nach dem vorsichtigen Öffnen des abgekühlten Reaktionsrohres unter Argon wurden einige Spatelspitzen des pulverigen Gemisches der festen Produkte in einem Uhrglas mit Paraffinöl überschichtet und unter einem Stereomikroskop nach entstandenen Kristallen durchmustert. Einige der gut ausgebildeten Kristalle von *A* wurden zusammen mit etwas Paraffinöl in Glaskapillaren geschoben, die dann mit geschmolzenem Siegellack verschlossen wurden.

*Kristallographische Messungen und Strukturbestimmung.* Die Röntgenmessungen erfolgten auf einem Philips-PW1100 Einkristalldiffraktometer mit  $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung unter Verwendung eines Graphitmonochromators bei 20°C. Gitterkonstanten: *a* 14.167(3), *b* 27.779(7), *c* 15.721(3) Å und  $\beta$  94.27(4)°; Raumgruppe *C2/c* (entsprechend den Auslöschungen *hkl* fehlt für *h + k* ungerade; *h0l* fehlt für *l* ungerade). Für *Z* = 4 berechnete Dichte: 1.698 g cm<sup>-3</sup>. Messen liess sich die Dichte wegen der Empfindlichkeit der Kristalle nicht. Intensitätsdaten:  $\theta/2\theta$ -Methode; Bereich: 2° ≤  $\theta$  ≤ 22°; Lp-Korrektur; keine Absorptionskorrektur ( $\mu$  12.6 cm<sup>-1</sup>). Die weiteren Rechnungen basierten auf den 2673 Reflexen mit  $F_0 \geq 2\sigma(F_0)$ . Struktur gelöst mit Multan [6]; Verfeinerung mit Einheitsgewichten; abschliessender *R*-Index: 0.061. H-Atome nicht lokalisiert und nicht berücksichtigt. Formfaktorwerte für Neutralatome und ihre Korrekturen aus [7,8]. Weitere benutzte Rechenprogramme: SHELX-System [9], DATARED (zur Reduktion der Messdaten) und OTTO (Rechnungen zur Kristall und Molekülgeometrie), beide aus Ulm. Atomparameter s. Tabelle 1.

## Ergebnisse und Diskussion

Fig. 1 zeigt eine ORTEP-Darstellung des Komplexkations und Fig. 2 zeigt einen Ausschnitt der Kristallstruktur von *A*, wobei der Übersichtlichkeit halber die Hexamethylbenzolliganden weggelassen sind. Sowohl das Komplexkation (idealisierte Eigensymmetrie  $D_{3h}$ ) als auch die beiden kristallographisch unabhängigen  $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ -Anionen nehmen eine spezielle Lage bezüglich raumgruppenbedingter zweizähliger Achsen ein. Abstände und Winkel sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Das Komplexkation  $[(\text{Me}_6\text{C}_6)_3\text{Zr}_3\text{Cl}_6]^{2+}$  in *A* unterscheidet sich bezüglich seiner Gestalt und Metrik nur wenig von dem  $[(\text{Me}_6\text{C}_6)_3\text{Nb}_3\text{Cl}_6]^{2+}$ -Kation in dessen TCNQ-Salz. Auch das letztgenannte Kation liegt auf einem kristallographischen Symmetrieelement, und zwar auf einer Spiegelebene [5]. Zum Vergleich werden nachfolgend die Strukturparameter des Nb-Komplexkations in eckigen Klammern mitaufgeführt. Die beiden unabhängigen Zr–Zr-Abstände sind mit 3.355(2) und 3.353(2) Å gleich gross. Die Zr-Atome bilden somit ein gleichseitiges Dreieck [Nb–Nb: 3.327(2) und 3.344(3) Å]. Die Zr–Cl-Abstände liegen im Bereich von 2.553(3) bis 2.560(3) Å; der Mittelwert beträgt 2.556(1) Å [Nb–Cl: 2.485(3) bis 2.508(4) Å; Mittelwert 2.494(3) Å]. In beiden Verbindungen sind die Cl-Brücken symmetrisch gebaut.

Einige C-Atome der beiden kristallographisch unabhängigen Hexamethylbenzolliganden liegen deutlich ausserhalb der besten Ebenen durch die zugehörigen C<sub>6</sub>-Ringe (vergl. Tabelle 3). Die Abweichungen sind geringer als im Nb-Komplex. Die Zr–C(Ring)-Abstände fallen in den Bereich von 2.553(15) bis

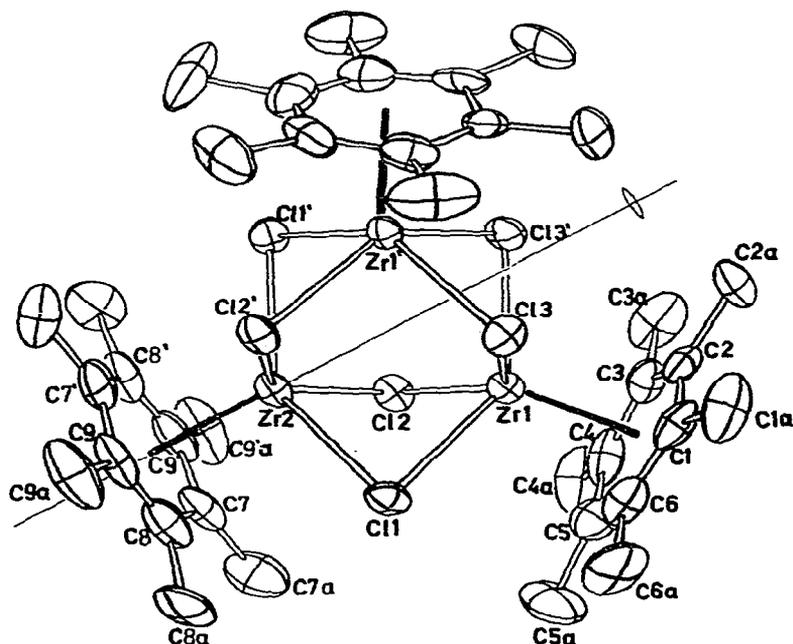


Fig. 1. Ein einzelnes Komplexation. Ein Apostroph an einer Atomnummer deutet an, dass das betreffende Atom symmetrieäquivalent zum entsprechenden Atom ohne Apostroph ist.

2.630(14) Å; der Mittelwert ist 2.590(10) Å [Nb—C(Ring): 2.282(14) bis 2.492(15) Å]. Die Mittelwerte der *endo*- und der *exo*-cyclischen C—C Abstände entsprechen mit 1.417(13) bzw. 1.534(4) Å den Erwartungen. Die besten

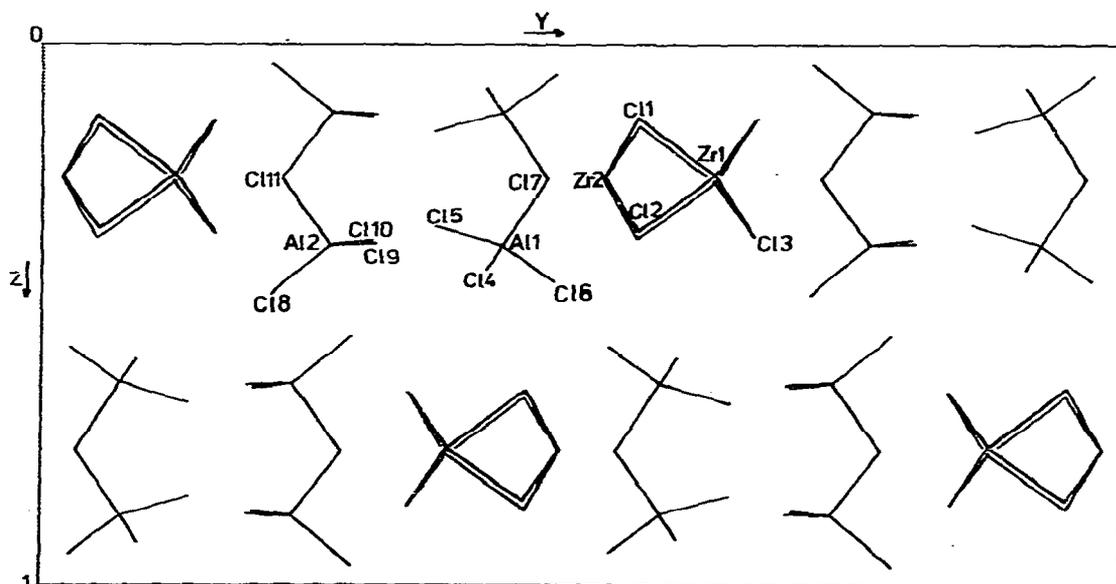


Fig. 2. Projektion der Kristallstruktur entlang der *x*-Achse. Der Übersichtlichkeit halber sind die Hexamethylbenzolliganden des Komplexations weggelassen.

TABELLE 2  
 ABSTÄNDE UND WINKEL <sup>a</sup>

Atome	Abstände (Å)	Atome	Winkel (°)
Zr(1)—Zr(1')	3.355(2)	Zr(2)—Zr(1)—Zr(1')	60.0(<1)
Zr(1)—Zr(2)	3.353(2)	Zr(1)—Zr(2)—Zr(1')	60.0(<1)
Zr(1)—Cl(1)	2.554(3)	Zr(1)—Cl(1)—Zr(2)	82.1(1)
Zr(1)—Cl(2)	2.555(3)	Zr(1)—Cl(2)—Zr(2)	81.9(1)
Zr(1)—Cl(3)	2.557(3)	Zr(1)—Cl(3)—Zr(1')	82.1(1)
Zr(1)—Cl(3')	2.553(3)	Cl(1)—Zr(1)—Cl(2)	78.5(1)
Zr(2)—Cl(1)	2.554(3)	Cl(3)—Zr(1)—Cl(3')	81.0(2)
Zr(2)—Cl(2)	2.560(3)	Cl(1)—Zr(2)—Cl(2)	78.4(1)
Zr(1)—C(1)	2.619(15)	C(1)—C(2)—C(3)	120.3(12)
Zr(1)—C(2)	2.591(13)	C(2)—C(3)—C(4)	119.7(12)
Zr(1)—C(3)	2.559(15)	C(3)—C(4)—C(5)	117.0(14)
Zr(1)—C(4)	2.620(15)	C(4)—C(5)—C(6)	120.6(14)
Zr(1)—C(5)	2.578(14)	C(5)—C(6)—C(1)	121.0(15)
Zr(1)—C(6)	2.553(15)	C(6)—C(1)—C(2)	120.9(14)
Zr(2)—C(7)	2.630(14)	C(8)—C(7)—C(9')	119.2(15)
Zr(2)—C(8)	2.603(14)	C(7)—C(8)—C(9)	120.9(16)
Zr(2)—C(9)	2.558(15)	C(8)—C(9)—C(7')	119.6(15)
Zr(1)—C(1)	2.164	Cl(4)—Al(1)—Cl(5)	113.9(3)
Zr(2)—Z(2)	2.178	Cl(4)—Al(1)—Cl(6)	115.1(3)
C(1)—C(2)	1.385(19)	Cl(5)—Al(1)—Cl(6)	112.9(3)
C(2)—C(3)	1.434(20)	Cl(4)—Al(1)—Cl(7)	106.2(3)
C(3)—C(4)	1.434(21)	Cl(5)—Al(1)—Cl(7)	106.8(2)
C(4)—C(5)	1.484(24)	Cl(6)—Al(1)—Cl(7)	100.4(2)
C(5)—C(6)	1.363(24)	Cl(8)—Al(2)—Cl(9)	113.7(3)
C(6)—C(1)	1.406(23)	Cl(8)—Al(2)—Cl(10)	114.3(3)
C(7)—C(8)	1.387(32)	Cl(9)—Al(2)—Cl(10)	112.8(3)
C(8)—C(9)	1.417(24)	Cl(8)—Al(2)—Cl(11)	101.5(2)
C(7)—C(9')	1.441(29)	Cl(9)—Al(2)—Cl(11)	107.5(2)
C(1)—C(1a)	1.554(23)	Cl(10)—Al(2)—Cl(11)	105.8(2)
C(2)—C(2a)	1.531(20)	Al(1)—Cl(7)—Al(1')	116.1(4)
C(3)—C(3a)	1.528(19)	Al(2)—Cl(11)—Al(2')	112.1(5)
C(4)—C(4a)	1.518(26)		
C(5)—C(5a)	1.530(25)		
C(6)—C(6a)	1.547(22)		
C(7)—C(7a)	1.544(24)		
C(8)—C(8a)	1.525(25)		
C(9)—C(9a)	1.533(28)		
Al(1)—Cl(4)	2.069(8)		
Al(1)—Cl(5)	2.081(6)		
Al(1)—Cl(6)	2.101(7)		
Al(1)—Cl(7)	2.263(5)		
Al(2)—Cl(8)	2.086(7)		
Al(2)—Cl(9)	2.080(7)		
Al(2)—Cl(10)	2.084(7)		
Al(2)—Cl(11)	2.275(5)		

<sup>a</sup> Z(1) und Z(2) sind die Schwerpunkte der C(1) bzw. C(7) enthaltenden C<sub>6</sub>-Ringe.

Ebenen durch die Sechsringe der h<sup>6</sup>-gebundenen Hexamethylbenzolliganden schliessen Winkel von 63.8° (C(1)—Ebene/C(1')—Ebene) und 58.1° (C(1)—Ebene/C(7)—Ebene) ein. Auf der Ebene durch die Zr-Atome stehen sie praktisch senkrecht (90.5 bzw. 90.0°).

TABELLE 3

ABWEICHUNGEN DER ATOME VON DEN ZUGEHÖRIGEN BESTEN EBENEN <sup>ab</sup>

Atom	Abweichung von der Ebene I	Atom	Abweichung von der Ebene II
C(1)	0.04	C(7)	-0.03
C(2)	0.00	C(8)	-0.01
C(3)	-0.03	C(9)	0.04
C(4)	0.03	C(7a)	-0.15
C(5)	0.00	C(8a)	-0.13
C(6)	-0.04	C(9a)	0.05
C(1a)	0.19	Zr(2)	2.18
C(2a)	0.05		
C(3a)	-0.01		
C(4a)	0.21		
C(5a)	0.09		
C(6a)	-0.03		
Zr(1)	-2.16		

<sup>a</sup> Nur die Ring-C-Atome sind bei der Aufstellung der Gleichungen berücksichtigt. <sup>b</sup> Die Ebenengleichungen beziehen sich auf das kristallographische Achsensystem. Ebene I durch den C(1) enthaltenden Ring:  $-11.99x + 14.71y + 0.05z - 6.78 = 0$ . Ebene II durch den C(7) enthaltenden Ring:  $27.78y - 12.25z = 0$ .

Dass dem Komplexkation in A die Ladung +2 zukommt, ergibt sich daraus, dass die Elementarzelle doppelt so viele  $\text{Al}_2\text{Cl}_7$ -Einheiten wie Kationen enthält und dass jeder  $\text{Al}_2\text{Cl}_7$ -Einheit zweifellos die Ladung -1 zuzuordnen ist. Die Zr-Zentren des Komplexkations besitzen dementsprechend die formale Oxidationsstufe  $2\frac{2}{3}$ . Die Geometrie des  $\text{Zr}_3\text{Cl}_6$ -Gerüsts, insbesondere die Tatsache, dass die Zr-Cl-Zr-Winkel (Mittelwert  $82.0^\circ$ ) vergleichsweise klein sind, deutet auf das Vorliegen von Zr-Zr-Bindungen (Mittelwert der Nb-Cl-Nb-Winkel:  $83.9^\circ$ ; dort werden Nb-Nb-Bindungen postuliert). Zur Besetzung von MO's, die die drei Zr-Zentren umfassen, stehen vier Elektronen zur Verfügung.

Dass wir trotz eines hohen Überschusses an Aluminium bei der "reduzierenden Friedel-Crafts-Synthese" nicht ein Salz des von Fischer und Röhrscheid beschriebenen einfach positiv geladenen, sondern ein Salz des zweifach positiv geladenen Komplexkations erhalten haben, hängt möglicherweise mit den unterschiedlichen Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen zusammen. Denkbar ist auch, dass beide Komplexkationen nebeneinander vorliegen und dass bevorzugt das +2-Kation mit  $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$  ein isolierbares Salz liefert. Im Gegensatz zu  $\text{ZrCl}_4$  reagiert  $\text{TiCl}_4$  unter den hier angewandten Reaktionsbedingungen nicht zu einem drei- sondern zu einem einkernigen Komplex [10].

Die beiden unabhängigen  $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ -Anionen unterscheiden sich bezüglich ihrer Konformation voneinander: Wie Fig. 3 zeigt, besitzt das Al(1) enthaltende Anion eine gestaffelte und das Al(2) enthaltende Anion eine verdeckte Konformation. Zu beiden Konformationen kennt man bisher jeweils ein Beispiel: verdeckte Konformation in  $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Pd}_2][\text{Al}_2\text{Cl}_7]_2$  [11]; gestaffelte Konformation in  $[\text{Te}_4][\text{Al}_2\text{Cl}_7]_2$  [12]. Bezüglich ihrer Metrik unterscheiden sich die in A vorliegenden  $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ -Anionen nur unwesentlich von den in den zitierten Arbeiten beschriebenen Anionen. Die relevanten Mittelwerte für A sind: Abstände: Al-Cl-terminal) 2.084(4), Al-Cl(Brücke) 2.270 Å; Winkel: Al-Cl-

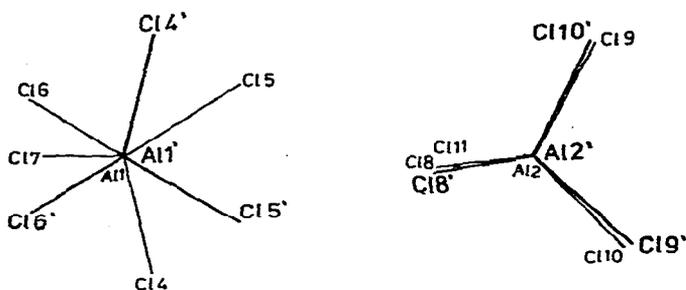


Fig. 3. Projektionen der beiden  $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ -Anionen entlang den Al-Al-Vektoren.

(Brücke)—Al  $114.1^\circ$ , Cl(Brücke)—Al—Cl(terminal)  $104.7(12)$ , Cl(terminal)—Al—(terminal)  $113.8(4)^\circ$ .

### Dank

Die vorliegende Untersuchung wurde durch Sachmittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Beiden Institutionen gilt unser herzlicher Dank. F.S. dankt zusätzlich dem Fonds der Chemischen Industrie für die Gewährung eines Doktorandenstipendiums.

### Literatur

- 1 E.O. Fischer und F. Röhrscheid, *J. Organometal. Chem.*, **6** (1966) 53.
- 2 M.R. Churchill und S.W.-Y. Chang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 248.
- 3 R.B. King, D.M. Braitsch und P.N. Kapoor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 1072.
- 4 R.B. King, D.M. Braitsch und P.N. Kapoor, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97** (1975) 60.
- 5 S.Z. Goldberg, B. Spivack, G. Stanley, R. Eisenberg, D.M. Braitsch, J.S. Miller und M. Abkowitz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99** (1977) 110.
- 6 G. Germain, P. Main und M.M. Woolfson, *Acta Cryst. A*, **27** (1971) 368.
- 7 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Cryst. A*, **24** (1968) 321.
- 8 D.T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.*, **53** (1970) 1891.
- 9 G.M. Sheldrick, Göttingen, unveröffentlicht.
- 10 U. Thewalt und F. Österle, *J. Organometal. Chem.*, **172** (1979) 317.
- 11 G. Allegra, G.T. Casogrande, A. Immirzi, L. Porri und G. Vitulli, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92** (1970) 289.
- 12 T.W. Couch, D.A. Lokken und J.D. Corbett, *Inorg. Chem.*, **11** (1972) 357.