

Journal of Organometallic Chemistry, 365 (1989) 53–60
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 09491

Aromaten-Komplexe der *p*-Block-Elemente: Eine tetramere η^6 -Koordinationsverbindung des Hexamethylbenzols mit $\text{Sn}(\text{AlCl}_4)\text{Cl}$ und Kristall-Chlorbenzol *

Hubert Schmidbaur **, Thomas Probst, Brigitte Huber ***, Gerhard Müller *** und Carl Krüger ***

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Garching (B.R.D.)

(Eingegangen den 3. August 1988)

Abstract

The compound $[\eta^5-(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{SnCl}(\text{AlCl}_4)]_4$ has been prepared from $\text{Sn}(\text{AlCl}_4)_2$ and hexamethylbenzene in chlorobenzene as solvent. Its crystal structure has been determined from single crystal X-ray diffraction. The structure is composed of dimeric units $[\eta^6-(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{SnCl}(\text{AlCl}_4)]_2$ containing crystallographically nonequivalent monomers. These dimers are cross-linked to form centrosymmetrical tetramers. The C_6Me_6 aromatic rings are η^6 -bonded to the tin atoms, while the chlorobenzene molecules have no metal contacts.

$\text{Pb}(\text{AlBr}_4)_2$ crystallizes from benzene as a polycoordinate network, in which the Pb^{II} centers are eight-coordinate to the bromine atoms of four chelating AlBr_4 units. The solvating benzene has no metal contact.

Zusammenfassung

Die Verbindung $[\eta^6-(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{SnCl}(\text{AlCl}_4)]_4$, deren Struktur durch Röntgenbeugungsanalyse ermittelt wurde, entsteht aus $\text{Sn}(\text{AlCl}_4)_2$ und Hexamethylbenzol in Chlorbenzol als Solvens. Die Struktur enthält dimere Einheiten $[\eta^6-(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{SnCl}(\text{AlCl}_4)]_2$, die sich aus kristallographisch nicht-äquivalenten Monomeren zusammensetzen. Jeweils zwei Dimere sind zusätzlich zu zentrosymmetrischen Tetrameren verbunden. Die C_6Me_6 -Ringe sind η^6 an die Zinnatome gebunden, während die Chlorbenzol-Moleküle keine Metallkontakte aufweisen.

$\text{Pb}(\text{AlBr}_4)_2$ kristallisiert aus Benzol in Form eines polymeren Netzwerks, in dem die Pb^{II} -Zentren an acht Bromatome von vier chelatisierenden AlBr_4 -Einheiten gebunden sind. Das Kristallbenzol zeigt keine Metallkontakte.

* In memoriam Professor J.J. Zuckerman.

** Korrespondenzautor.

*** Röntgenstrukturanalyse.

Einleitung

Die Chemie der Aromatenkomplexe der schwereren *p*-Block-Elemente ("Post-Transition-Metals") hat in jüngster Zeit stark expandiert. Die Renaissance dieser insbesondere für das Element Antimon [1,2] unter der Bezeichnung "Menshutkin-Komplexe" an sich schon sehr lange bekannten Verbindungsklasse wurde vor wenigen Jahren mit der Charakterisierung von Aren-Addukten der niederwertigen Metalle der III. Gruppe [3] Gallium [4], Indium [5] und Thallium [6] eingeleitet. Inzwischen sind auch für die dreiwertigen Elemente Arsen [7], Antimon [8] und Bismuth [8a,b,9] entsprechende Derivate synthetisiert und charakterisiert worden. Die verblüffend einfach verlaufende Darstellung dieser Verbindungen – dies gilt vor allem für die Arenaddukte der letztgenannten Elemente – überrascht dabei ebenso wie die erstaunliche Vielfalt an Stöchiometrien und Strukturprinzipien. Die beobachteten Variationen reichen von unterschiedlichen Haptizitäten der gebundenen Aromaten in verschiedenen Typen monomerer Einheiten (Halbsandwich, Sandwich, "inverse Sandwichstruktur", Ringeinschluß) bis hin zur Verknüpfungsvielfalt dieser Einheiten zu polymeren Strukturen (Dimere, Tetramere, polymere Ketten, Raumnetzstrukturen). Oft enthalten die isolierten Verbindungen auch noch unterschiedliche Mengen an nicht-koordiniertem aromatischen Kohlenwasserstoff.

Während für die Elemente der III. und V. Gruppe mittlerweile eine breite Palette von Beispielen existiert, bei denen in Abhängigkeit von der Natur des Zentralatoms und der Arenkomponente die meisten der oben genannten Strukturprinzipien realisiert sind, ist über die Strukturchemie entsprechender Derivate der zweiwertigen Elemente der IV. Gruppe bisher relativ wenig bekannt [10]. Bei den bis heute charakterisierten Arenkomplexen des Zinns und Bleis handelt es sich einerseits um η^6 -Benzol- oder -*p*-Xylol-Addukte des $\text{SnCl}(\text{AlCl}_4)$, die als Kettenpolymere mit einer Sn_2Cl_2 -Vierringeinheit vorliegen [10e], und andererseits um die η^6 -Benzol-Addukte von $\text{Sn}(\text{AlCl}_4)_2$ oder $\text{Pb}(\text{AlCl}_4)_2$ [10a–c]. Auch letztere sind Kettenpolymere mit AlCl_4 -verbrückten Metallen, die zusätzlich noch Kristallbenzol enthalten. η^6 - C_6H_5 -Wechselwirkungen mit Sn^{II} bestehen darüber hinaus in Zinn(II)-bis(diphenyldithiophosphat) [10d]. Durch Variation des Aromaten waren jedoch auch für diese Elemente noch andere Strukturvarianten zu erwarten.

Ergebnisse

Frühere Untersuchungen an Arenkomplexen mit unterschiedlichem Substitutionsgrad am Aromaten haben gezeigt, daß Bildungstendenz und Stabilität der entsprechenden Addukte mit steigender Anzahl der Alkylsubstituenten zunehmen [3]. Es sollte daher zunächst versucht werden – ausgehend von dem bereits bekannten Benzolkomplex $\pi\text{-(C}_6\text{H}_6)\text{Sn}(\text{AlCl}_4)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ [10e] – das entsprechende hexamethyl-substituierte Derivat über einfache Verdrängung des π -gebundenen Benzols durch Hexamethylbenzol darzustellen.

Diese Reaktion, wie auch die Umsetzung von $\text{Sn}(\text{AlCl}_4)_2$ mit C_6Me_6 in Toluol oder in der Schmelze, führten jedoch nicht zu dem gewünschten Produkt, sondern es wurden die jeweiligen Ausgangsverbindungen quantitativ zurückerhalten.

Läßt man jedoch frisch hergestelltes, durch Zusammenschmelzen von SnCl_2 und AlCl_3 im Molverhältnis 1/2 erhaltenes $\text{Sn}(\text{AlCl}_4)_2$ mit Hexamethylbenzol in *Chlorbenzol* reagieren, so bilden sich farblose Kristalle, die laut Analysendaten sowohl

Tabelle 1

Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) in $[\eta^6\text{-}(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{SnCl}(\text{AlCl}_4)]_4$

Sn(1)–C(11)	3.012(5)	Sn(2)–C(21)	3.106(5)
Sn(1)–C(12)	3.110(5)	Sn(2)–C(22)	3.087(5)
Sn(1)–C(13)	2.967(5)	Sn(2)–C(23)	3.062(6)
Sn(1)–C(14)	2.831(5)	Sn(2)–C(24)	3.014(5)
Sn(1)–C(15)	2.844(5)	Sn(2)–C(25)	3.043(5)
Sn(1)–C(16)	2.897(5)	Sn(2)–C(26)	3.106(5)
Sn(1)–D(1)	2.60	Sn(2)–D(2)	2.73
Sn(1)–Cl(1)	2.643(1)	Sn(2)–Cl(1)	2.709(1)
Sn(1)–Cl(2)	2.586(1)	Sn(2)–Cl(2)	2.702(1)
Sn(1)–Cl(3)	3.125(1)	Sn(2)–Cl(3)	3.380(1)
Sn(1)–Cl(6)	3.625(2)	Sn(2)–Cl(4)	3.496(2)
Sn(1)–Cl(5')	3.365(2)	Sn(2)–Cl(7)	3.239(2)
		Sn(2)–Cl(9)	2.808(1)
Al(1)–Cl(3)	2.166(2)	Al(2)–Cl(7)	2.148(2)
Al(1)–Cl(4)	2.136(2)	Al(2)–Cl(8)	2.104(2)
Al(1)–Cl(5)	2.128(2)	Al(2)–Cl(9)	2.191(2)
Al(1)–Cl(6)	2.121(2)	Al(2)–Cl(10)	2.113(2)
Sn(1)–Cl(1)–Sn(2)	93.3(1)		
Sn(1)–Cl(2)–Sn(2)	94.8(1)		
Sn(1)–Cl(3)–Sn(2)	73.4(1)	Sn(1)–Sn(2)	3.893(3)
Sn(1)–Cl(5)–Sn(1')	94.65(1)	Sn(1)–Sn(1')	7.035(5)

Hexamethylbenzol als auch Chlorbenzol enthalten. Die Struktur der Verbindung wurde über eine Röntgenbeugungsanalyse ermittelt.

Die Ergebnisse der Strukturuntersuchung (Tab. 1 und 2) zeigen, daß es sich bei der neuen Verbindung um das erste Beispiel für einen Zinn-Aren-Komplex mit tetramerer Inselstruktur handelt. Von den beiden Aromaten, C_6Me_6 und $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, ist nur Hexamethylbenzol an das Metall koordiniert.

In der asymmetrischen Einheit liegt ein über Cl-Brücken verknüpftes Dimeres $[\eta^6\text{-}(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{SnCl}(\text{AlCl}_4)]_2$ vor, das mit einer zweiten $[\eta^6\text{-}(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{SnCl}(\text{AlCl}_4)]_2$ -Einheit zentrosymmetrisch verbunden ist (Fig. 1). Die Verknüpfung der beiden Dimeren zum Tetrameren erfolgt über Chloridbrücken, die von jeweils einem AlCl_4 -Anion über die Chloratome Cl(5') bzw. Cl(5) zu den Zinnatomen Sn(1) bzw. Sn(1') ausgebildet werden. Pro Tetrameres sind noch drei zum Teil fehlgeordnete Chlorbenzol-Moleküle vorhanden. Wie aufgrund der im Vergleich zu den alkylsubstituierten Aromaten stark herabgesetzten Donorfähigkeit des Chlorbenzols zu erwarten war, ist jedoch keine π -Wechselwirkung des Zinns mit dem $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ -Ring festzustellen.

Wie eingangs erwähnt, bilden die dimeren $[\text{Ar} \cdot \text{SnCl}(\text{AlCl}_4)]_2$ -Einheiten auch das Grundgerüst zweier anderer bisher strukturell charakterisierter Addukte des Zinns mit Benzol und Xylol. Anders als bei der hier beschriebenen Verbindung sind sie in diesen Komplexen jedoch entsprechend zu polymeren Ketten verknüpft. Dieser Unterschied spiegelt sich auch in der Lage der η^6 -koordinierten Aromaten wider. Während die Arene in den Kettenpolymeren in nahezu paralleler Anordnung alternierend oberhalb und unterhalb des dort ebenen Sn_2Cl_2 -Rings koordiniert sind,

Tabelle 2

Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für $[\eta^6-(C_6Me_6)SnCl(AlCl_4)]_4$ mit Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern ($U_{eq} = (U_1U_2U_3)^{1/3}$, wobei U_i die Eigenwerte der U_{ij} -Matrix sind)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Sn(1)	0.6241(1)	0.4107(1)	0.2764(1)	0.025
Sn(2)	0.3675(1)	0.2055(1)	0.2062(1)	0.025
Al(1)	0.3354(1)	0.4789(1)	0.3522(1)	0.030
Al(2)	0.3362(1)	0.1241(1)	-0.0968(1)	0.031
Cl(1)	0.5787(1)	0.2307(1)	0.2885(1)	0.031
Cl(2)	0.4637(1)	0.3546(1)	0.1271(1)	0.027
Cl(3)	0.4288(1)	0.3886(1)	0.4160(1)	0.032
Cl(4)	0.2142(1)	0.3822(1)	0.2396(1)	0.045
Cl(5)	0.2563(1)	0.5507(1)	0.4738(1)	0.047
Cl(6)	0.4436(2)	0.5772(1)	0.2866(1)	0.050
Cl(7)	0.2182(1)	0.1900(1)	-0.0137(1)	0.038
Cl(8)	0.4233(1)	0.2075(1)	-0.1920(1)	0.044
Cl(9)	0.4514(1)	0.1089(1)	0.0312(1)	0.035
Cl(10)	0.2627(2)	-0.0128(1)	-0.1820(2)	0.057
Cl(11)	0.0182(2)	0.0969(2)	0.6642(2)	0.084
Cl(12)	1.0033(6)	0.6518(3)	0.0528(6)	0.069
C(11)	0.8028(4)	0.5533(4)	0.2153(4)	0.027
C(12)	0.8663(4)	0.5142(4)	0.2798(4)	0.031
C(13)	0.8610(4)	0.4160(4)	0.2587(4)	0.027
C(14)	0.7997(5)	0.3602(4)	0.1658(5)	0.030
C(15)	0.7425(4)	0.4011(4)	0.0947(4)	0.029
C(16)	0.7415(4)	0.4984(4)	0.1220(4)	0.029
C(111)	0.8006(6)	0.6581(4)	0.2444(6)	0.046
C(121)	0.9406(6)	0.5757(5)	0.3737(6)	0.050
C(131)	0.9243(6)	0.3721(6)	0.3302(6)	0.044
C(141)	0.8020(6)	0.2547(4)	0.1361(6)	0.045
C(151)	0.6890(6)	0.3428(5)	-0.0106(5)	0.046
C(161)	0.6765(5)	0.5423(5)	0.0501(5)	0.042
C(21)	0.1484(4)	0.0975(4)	0.2649(5)	0.030
C(22)	0.2079(5)	0.1386(4)	0.3628(5)	0.034
C(23)	0.3050(5)	0.1124(4)	0.3931(5)	0.034
C(24)	0.3450(5)	0.0446(4)	0.3222(5)	0.031
C(25)	0.2838(5)	0.0019(4)	0.2240(4)	0.028
C(26)	0.1854(5)	0.0275(4)	0.1964(4)	0.028
C(211)	0.0442(5)	0.1265(6)	0.2308(8)	0.052
C(221)	0.1652(8)	0.2120(6)	0.4392(6)	0.057
C(231)	0.3667(8)	0.1524(6)	0.5022(6)	0.059
C(241)	0.4486(6)	0.0142(5)	0.3531(6)	0.052
C(251)	0.3232(6)	-0.0766(5)	0.1510(6)	0.051
C(261)	0.1179(6)	-0.0248(5)	0.0943(6)	0.051
C(31)	-0.0977(6)	0.1324(6)	0.6141(6)	0.059
C(32)	-0.1433(10)	0.1915(6)	0.6791(6)	0.079
C(33)	-0.2357(10)	0.2237(6)	0.6437(8)	0.087
C(34)	-0.2757(9)	0.1943(6)	0.5397(9)	0.082
C(35)	-0.2295(9)	0.1341(8)	0.4742(8)	0.084
C(36)	-0.1408(9)	0.1013(8)	0.5096(9)	0.091
C(41)	0.9968(10)	0.5347(5)	0.0046(6)	0.054
C(42)	1.0451(10)	0.4810(5)	0.0647(6)	0.051
C(43)	1.0374(10)	0.3849(5)	0.0255(6)	0.056
C(44)	0.9814(10)	0.3426(5)	-0.0740(6)	0.081
C(45)	0.9330(10)	0.3962(5)	-0.1342(6)	0.055
C(46)	0.9407(10)	0.4923(5)	-0.0949(6)	0.052

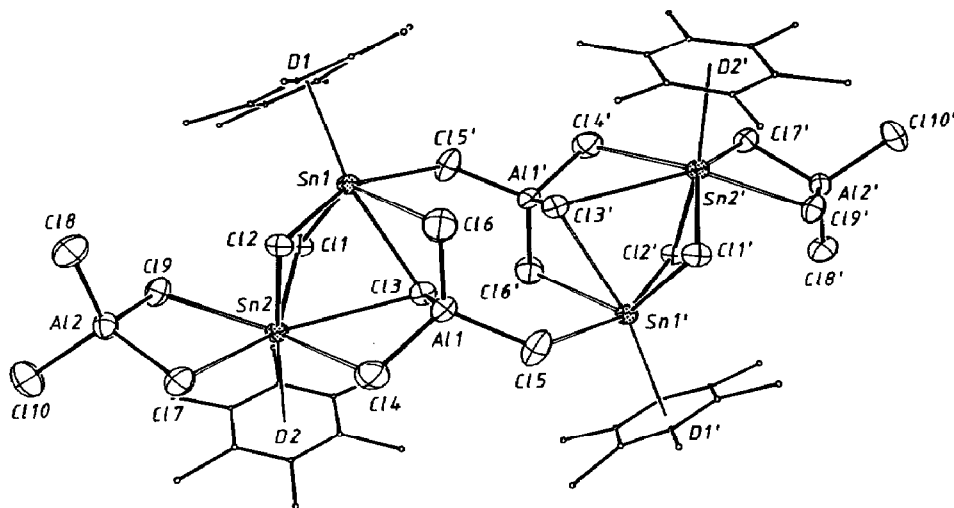


Fig. 1. Molekülstruktur von $[\eta^6\text{-}(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{SnCl}(\text{AlCl}_4)]_4$ mit Atomnumerierung.

bilden die Aren-Ebenen der asymmetrischen Einheit im Tetrameren vermutlich aus sterischen Gründen einen Winkel von 39.4° , und die Sn_2Cl_2 -Einheiten sind nicht mehr planar. Die Faltung der Ringe $\text{Sn}(1)\text{-Cl}(1)\text{-Sn}(2)\text{-Cl}(2)$ von 33.5° entlang $\text{Cl}(1)\text{-Cl}(2)$ erklärt sich aus der Annäherung der Cl-Atome $\text{Cl}(3)/\text{Cl}(3')$ an die Sn-Atome auf Abstände von $3.125(1)$ ($\text{Sn}(1)\text{-Cl}(3)$) und $3.380(1)$ Å ($\text{Sn}(2)\text{-Cl}(3)$). Sn(1) und Sn(2) sind damit insgesamt dreifach verbrückt (über Cl(1), Cl(2) und Cl(3)). Cl(3) gehört zu dem Tetraeder um Al(1), von dem ein weiteres Cl-Atom, wie oben erwähnt, eine Brücke zu Sn(1') schlägt ($\text{Sn}(1')\text{-Cl}(5) = 3.365(2)$ Å). Die Koordinationssphären der Metallzentren werden darüberhinaus noch durch (z.T. längere) Kontakte zu weiteren Cl-Atomen der AlCl_4^- -Gegenionen ergänzt ($\text{Sn}(1)\text{-Cl}(6)$, $\text{Sn}(2)\text{-Cl}(4)/\text{Cl}(7)/\text{Cl}(9)$; siehe Fig. 1 und Tab. 1). Die beiden kristallographisch äquivalenten C_6Me_6 -Liganden sind 2.60 bzw. 2.73 Å von den zugehörigen Zinnatomen Sn(1) bzw. Sn(2) entfernt. Dabei bilden die Normalen von den Sn-Atomen auf die Ringebenen und die zugehörigen Verbindungslinien zwischen Metall und Ringzentrum Winkel von 6.4 ($\text{Sn}(1)\text{-D}(1)$) bzw. 2.2° ($\text{Sn}(2)\text{-D}(2)$). Diese Werte bedeuten, daß beide C_6Me_6 -Ringe jeweils in sehr guter Näherung zentrisch (η^6) gebunden sind.

Die Abnahme der Abstände zwischen Sn und dem Ringzentrum des π -gebundenen Arens in der Reihe Benzol (2.90 Å) > *p*-Xylol (2.77 Å) > Hexamethylbenzol (2.60 bzw. 2.73 Å) zeigt erneut die Abhängigkeit der Donorkapazität von der Alkylsubstitution des Aromaten auf. Wichtige Bindungsabstände und -winkel in der Struktur des Tetrameren sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Auch durch die Variation des Anions, beispielsweise durch Ersatz des Chlors durch Brom, kann die Struktur von Arenkomplexen beeinflusst werden. Es sollte daher versucht werden, das Tetrachloroaluminat-Anion in dem von Auel und Amma [10b] dargestellten und strukturell charakterisierten Blei-Aren-Komplex $\pi\text{-}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Pb}(\text{AlCl}_4)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ gegen das Tetrabromoaluminat-Anion auszutauschen. Hierfür wurde zunächst das aromatenfreie $\text{Pb}(\text{AlBr}_4)_2$ durch Zusammenschmelzen von AlBr_3 und PbBr_2 im Molverhältnis 2/1 hergestellt. Das durch Abkühlen der Schmelze erhaltene Präparat löst sich vollständig in heißem Benzol, und beim

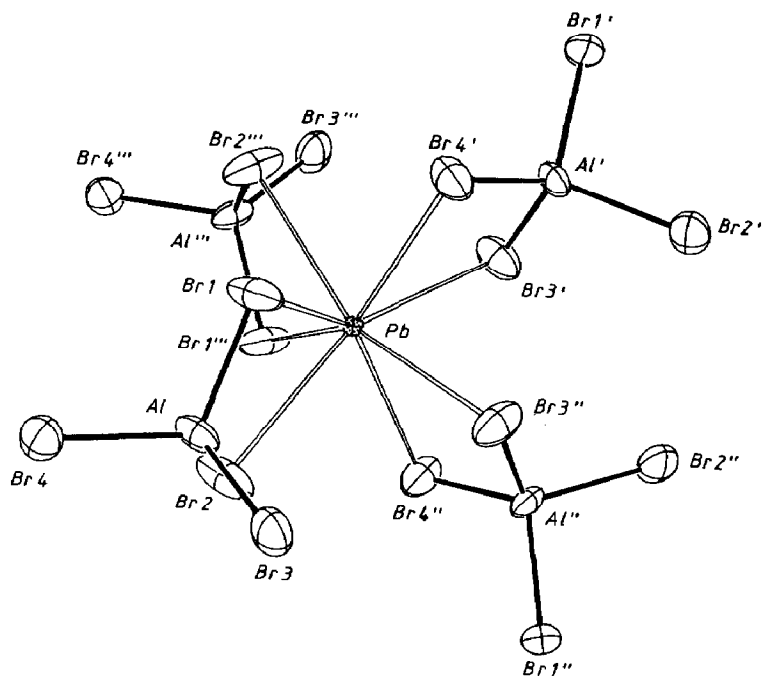


Fig. 2. Molekülstruktur von $\text{Pb}(\text{AlBr}_4)_2$.

Abkühlen scheiden sich farblose, benzolhaltige Kristalle ab, die im Stickstoffstrom langsam verwittern.

Die an einem dieser Kristalle durchgeführte Röntgenstrukturanalyse ergab jedoch überraschend, daß das Benzol nicht an das Blei koordiniert ist. $\text{Pb}(\text{AlBr}_4)_2$ geht also im Gegensatz zu $\text{Pb}(\text{AlCl}_4)_2$ mit Benzol keine Aren-Komplexierung mehr ein, was vermutlich auf die verringerte Akzeptorwirkung des Blei(II) durch die Anwesenheit der Brom-Kontakte zurückzuführen ist. Die Struktur der $\text{Pb}(\text{AlBr}_4)_2$ -Einheiten (Fig. 2) zeigt darüber hinaus, daß das achtfach koordinierte Blei(II)-Zentrum durch die Br-Atome der chelatisierenden AlBr_4 -Einheiten völlig abgeschirmt ist, so daß auch sterische Effekte eine nicht unbedeutende Rolle spielen dürften. Die Anordnung der Bromatome um das Bleizentrum entspricht einem verzerrten Dodekaeder, dessen Ecken paarweise von einem AlBr_4 -Tetraeder überspannt sind. Die übrigen beiden Br-Atome dieser Tetraeder sind ihrerseits an weitere Bleiatome gebunden, so daß eine stark vernetzte Gesamtstruktur resultiert, deren Details in anderem Zusammenhang vorgelegt werden sollen.

Untersuchungen des $\text{Pb}(\text{AlBr}_4)_2$ -Systems mit stärkeren Donoren als Benzol sind noch im Gange.

Experimenteller Teil

Allgemeines

Die Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden bei 120°C ausgeheizt, evakuiert und mit gereinigtem Stickstoff begast. Die Lösungsmittel wurden über Natrium oder P_4O_{10} getrocknet und unter Stickstoff über Molekularsieb aufbewahrt. Die

Soxhlet-Extraktionshülsen aus Cellulose (Fa. Schleicher und Schüll) wurden bei 80 °C ausgeheizt. Hexamethylbenzol, Blei(II)bromid und Zinn(II)chlorid wurden im Handel erworben und ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. Aluminiumtribromid und -chlorid wurden vor Gebrauch frisch sublimiert.

Zinn(II)-bis(tetrachloroaluminat) und Blei(II)-bis(tetrabromoaluminat)

Frisch sublimiertes AlCl_3 und SnCl_2 bzw. AlBr_3 und PbBr_2 werden jeweils im Molverhältnis 2/1 in einem Rundkolben zusammengeschmolzen. Nach Erkalten des Schmelzkuchens wird dieser mechanisch zerkleinert und in eine Soxhlet-Apparatur transferiert, bzw. direkt eingesetzt.

$[\pi\text{-(C}_6\text{Me}_6\text{)SnCl(AlCl}_4\text{)}]_4 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$

1.50 g C_6Me_6 (9.26 mmol) werden in 150 ml Chlorbenzol gelöst. In einer angeschlossenen Soxhlet-Apparatur befinden sich 1.80 g $\text{Sn(AlCl}_4\text{)}_2$ (3.95 mmol), die im Verlauf von 3 h extrahiert werden. Nach Abkühlen und Einengen der klaren hellbraunen Lösung scheiden sich farblose Kristalle ab. Fp. 170 °C.

Analyse: Gef.: C, 34.56; H, 3.94; Cl, 35.18. $\text{Al}_4\text{Cl}_{20}\text{C}_{48}\text{H}_{72}\text{Sn}_4 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (2278.52) Ber.: C, 34.79; H, 3.85; Cl, 35.79%.

Darstellung von $\text{Pb(AlBr}_4\text{)}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$

0.66 g der abgekühlten $\text{Pb(AlBr}_4\text{)}_2$ -Schmelze (0.73 mmol) werden in 100 ml Benzol aufgenommen und 2 h am Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen und Einengen der Lösung bilden sich farblose, benzolhaltige Kristalle, die im Stickstoffstrom langsam verwittern.

Röntgenstrukturanalyse von $[\eta^6\text{-(C}_6\text{Me}_6\text{)SnCl(AlCl}_4\text{)}]_4 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$

Syntex-P2₁-Diffraktometer, Mo- K_α -Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator, $T = -35^\circ\text{C}$.

Kristallstrukturdaten: $[\eta^6\text{-(C}_6\text{Me}_6\text{)SnCl(AlCl}_4\text{)}]_4 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_{66}\text{H}_{87}\text{Al}_4\text{Cl}_{23}\text{Sn}_4$, $M_r = 2278.5$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), a 12.481(2), b 14.749(2), c 12.899(2) \AA , α 100.77(1), β 93.62(1), γ 100.98(1)°, V 2277.9 \AA^3 , d_{ber} 1.661 g/cm^3 , $\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$ = 18.4 cm^{-1} , $Z = 1$ (Tetramer).

Von 7131 Reflexen wurden die integrierten Intensitäten vermessen ($+14$, ± 16 , ± 14 , $(\sin \vartheta/\lambda)_{\text{max}} = 0.572$, $\omega = \text{Scan}$, $\Delta\omega = 0.8^\circ$). Nach Lp- und empirischer Absorptionskorrektur (rel. Transm.: 0.73–1.00) verblieben 6694 Strukturfaktoren mit $F_0 \geq 2.0 \sigma(F_0)$, die für alle weiteren Rechnungen verwendet wurden. Die Struktur wurde mit automatisierten Pattersonmethoden gelöst (SHELXS-86) und mit Fouriersynthesen vervollständigt. Die Verfeinerung von 427 Parametern an 6689 Reflexen (5 Reflexe unterdrückt) konvergierte bei R (R_w) = 0.048 (0.055) (anisotrop, H-Atome konstant mit $U_{\text{iso}} = 0.05 \text{ \AA}^2$). 1 Molekül $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ist fehlgeordnet um ein Inversionszentrum und wurde als starre Gruppe mit halber Besetzung und isotropen Temperaturfaktoren verfeinert (SHELX-76) [11]. $\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min) = $\pm 0.79 \text{ e/\AA}^3$.

Dank

Unsere Arbeiten wurden in großzügiger Weise gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm) und vom Fonds der Chemischen In-

dustrie. Herrn J. Riede gilt unser Dank für die Erstellung des kristallographischen Datensatzes.

Literatur

- 1 B.N. Menshutkin, *Zh. Russ. Fiz. Khim. Ova.*, 43 (1911) 1298.
- 2 W. Smith und G.W. Davis, *J. Chem. Soc.*, 41 (1882) 411.
- 3 H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 893.
- 4 (a) H. Schmidbaur, U. Thewalt und T. Zafiroopoulos, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 381; (b) H. Schmidbaur, U. Thewalt und T. Zafiroopoulos, *Organometallics*, 2 (1983) 1550; (c) H. Schmidbaur, U. Thewalt und T. Zafiroopoulos, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 60; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 76; (d) U. Thewalt, T. Zafiroopoulos und H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 1642; (e) H. Schmidbaur, T. Zafiroopoulos, W. Bublak, P. Burkert, und H.F. Köhler, *Z. Naturforsch. B*, 41 (1986) 315; (f) H. Schmidbaur, W. Bublak, J. Riede und G. Müller, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 414; (g) H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber und G. Müller, *Organometallics*, 5 (1986) 1647; (h) M. Uson-Finkenzyler, W. Bublak, B. Huber, G. Müller und H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch. B*, 41 (1986) 346; (i) H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber und G. Müller, *Helv. Chim. Acta*, 69 (1986) 1742; (j) H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber und G. Müller, *Z. Naturforsch. B*, 42 (1987) 147; (k) H. Schmidbaur, R. Hager, B. Huber und G. Müller, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 338; (l) H. Schmidbaur, R. Nowak, B. Huber und G. Müller, *Z. Naturforsch. B*, 43 (1988) 1447.
- 5 J. Ebenhöch, G. Müller, J. Riede und H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 367; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 386.
- 6 (a) H. Schmidbaur, W. Bublak, J. Riede und G. Müller, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 414; (b) J. Beck und J. Strähle, *Z. Naturforsch. B*, 41 (1986) 1381; (c) S.H. Strauss, M.D. Noirod und O.P. Anderson, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 3850.
- 7 H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber und G. Müller, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 248; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 234.
- 8 (a) H. Schmidbaur, J.M. Wallis, R. Nowak, B. Huber und G. Müller, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 1837; (b) H. Schmidbaur, R. Nowak, A. Schier, J.M. Wallis, B. Huber und G. Müller, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 1829; (c) H. Schmidbaur, R. Nowak, B. Huber und G. Müller, *Organometallics*, 6 (1987) 2266; (d) D. Mootz und V. Händler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 533 (1986) 23.
- 9 (a) A. Schier, J.M. Wallis, G. Müller und H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 725; (b) W. Frank, J. Weber und E. Fuchs, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 74.
- 10 (a) M.S. Weininger, P.F. Rodesiler, A.G. Gash und E.L. Amma, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 2135; (b) A.G. Gash, P.F. Rodesiler und E.L. Amma, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 2429; (c) P.F. Rodesiler, Th. Auel und E.L. Amma, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 7405; (d) J.L. Lefferts, M.B. Hossain, K.C. Molloy, D. Van der Helm und J.J. Zuckerman, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 326; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 309; (e) M.S. Weininger, P.F. Rodesiler und E.L. Amma, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 751; (f) H. Lüth und E.L. Amma, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 7515.
- 11 Weitere Angaben zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53263, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.