

Journal of Organometallic Chemistry, 406 (1991) 331–341
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21472

Schwermetall- π -Komplexe

VI *. Intra- und intermolekulare Antimon-Cp- π -Wechselwirkungen im farblosen $C_5H_5SbCl_2$

Walter Frank *

Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes, Im Stadtwald, W-6600 Saarbrücken (Deutschland)
 (Eingegangen den 2. Oktober 1990)

Abstract

Single crystals of thermolabile, light sensitive $C_5H_5SbCl_2$ have been prepared from $C_5H_5Sn(CH_3)_3$ and $SbCl_3$ in diethylether at $-35^\circ C$. The X-ray crystal structure analysis ($P2_12_12_1$; a 663.1(2), b 1018.9(2), c 1126.1(2) pm, $Z = 4$, $R = 0.031$) shows $C_5H_5SbCl_2$ molecules with the cyclopentadienyl ligand in a η^3 -bonded state (short, long, long). Additional intermolecular Sb-Cp contacts in the typical range of 'Menshutkin type' interactions result in a chiral chain structure. Important bond lengths: Sb-Cl: 239, 240 pm; Sb-C: 227, 258, 260 pm; Sb-C': 341–358 pm.

Zusammenfassung

Thermolabile und lichtempfindliche Einkristalle von farblosem $C_5H_5SbCl_2$ wurden bei $-35^\circ C$ aus $C_5H_5Sn(CH_3)_3$ und $SbCl_3$ in Diethylether erhalten ($P2_12_12_1$; a 663.1(2), b 1018.9(2), c 1126.1(2) pm, $Z = 4$, $R = 0.031$). In ihnen sind quasimolekulare $C_5H_5SbCl_2$ -Fragmente mit η^3 -ähnlich gebundenen Cp-Liganden über zusätzliche, schwache intermolekulare Sb-Cp- π -Wechselwirkungen zu chiralen Strängen verknüpft. Wichtige Abstände sind: Sb-Cl: 239, 240 pm; Sb-C: 227, 258, 260 pm; Sb-C': 341–358 pm. Letztere liegen im Bereich, der für 'Menshutkin-Komplexe' typisch ist.

Einleitung

In einer vorangegangenen Arbeit über die Darstellung und Strukturanalyse des roten Cyclopentadienylbismutdichlorids [2] konnte der Autor die Existenz der Bi-Cp- π -Wechselwirkung erstmals eindeutig belegen. Auf die Isolobalanalogie der Anordnungen $Aren \cdots BiCl_2^+$ [3] und $C_5H_5^- \cdots BiCl_2^+$ wurde in diesem Zusammenhang hingewiesen. Bei den bisher strukturell charakterisierten Cyclopentadienylantimonverbindungen war die individuelle (η^1 -bzw. σ -) Wechselwirkung gegenüber der kollektiven (π -) Wechselwirkung bevorzugt. So wurden bei $SbCp_3$

* V. Mitteilung, siehe Lit. 1.

(Cp = C₅H₅) [4] und an einem Sb-Atom eines kompliziert gebauten polycyclischen Sb–C-Systems [5] jeweils σ -gebundene Cp-Reste gefunden. Vor diesem Hintergrund ergab sich die Frage nach der Struktur und insbesondere dem Charakter der Sb–Cp-Wechselwirkung des Cyclopentadienylantimondichlorids. In dieser Arbeit wird die Struktur der farblosen Modifikation der Verbindung beschrieben und über Untersuchungen zu ihrer Stabilität berichtet.

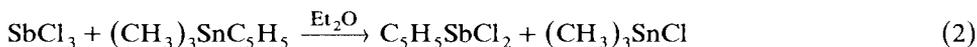
Diskussion

Präparation und Kristallzucht; Untersuchungen zur Stabilität

Jutzi, Kuhn und Herzog [6] erhielten CpSbCl₂ (**1**) durch Umsetzung von LiCp bzw. Me₃SiCp mit SbCl₃ als farblosen Feststoff, der sich leicht oberflächlich schwarz färbte, unter großem Ausbeuteverlust sublimierbar war und unter Zersetzung bei 92°C schmolz. Die Charakterisierung erfolgte über elementaranalytische und spektroskopische Daten.

Berlitz, Pebler und Lorberth [7] gaben vor kurzem weitere Synthesewege an, die in quantitativer Ausbeute zu **1** führten. Sie beschrieben die Substanz als licht- und feuchtigkeitsempfindlich mit einer kurzen Lebensdauer selbst bei tiefer Temperatur und unter Lichtauschluß.

Wir haben **1** sowohl über die in [6] angegebenen Wege, als auch über die verwandten Reaktionen nach Gl. 1 und 2 dargestellt.



Die Substanz ist bei Raumtemperatur mäßig löslich in Toluol und Diethylether. Bei den Salzreaktionen entstand ausschließlich feinkristallines, farbloses Material. Versuche, daraus durch Umkristallisieren diffraktionstaugliche Kristalle zu gewinnen, scheiterten an der Labilität von Lösungen der Verbindung bei erhöhter Temperatur. Es wurde dabei stets die Bildung eines schwarzen Feststoffes beobachtet. Im geschlossenen Röhrchen unter Stickstoff wandelt sich zerkleinertes farbloses **1** bei Raumtemperatur langsam, bei thermischer Belastung, im Sonnenlicht oder unter Röntgenbestrahlung schneller in ein röntgenamorphes, schwarzes Pulver gleicher Zusammensetzung um, das in Hexan, Toluol, Diethylether und Tetrahydrofuran unlöslich ist. Bei raschem Erhitzen konnte ein offenbar metastabiler Schmelzpunkt bei 89–90°C ([6]: Schmelzen unter Zersetzung bei 92°C) beobachtet werden. Ähnliche Bedingungen für die Umwandlung in eine schwarze Modifikation wurden für die roten Verbindungen Cp_xBiCl_{3-x} (x = 2, 3 [8]; x = 1 [2]) angegeben. Eine Rückumwandlung der schwarzen in die farblose Modifikation bei tiefer Temperatur haben wir nicht beobachtet. Da bei größeren Kristallen die Umwandlung im Röntgenstrahl gehemmt ist, waren Untersuchungen an Einkristallen grundsätzlich möglich. Kristalle ausreichender Grösse erhielten wir zunächst direkt über die Trimethylsilylchloridabspaltungsreaktion nach [6] unter optimierten Bedingungen oder durch langsame Sublimation im Hochvakuum, die stets von der Umwandlung eines beträchtlichen Teils der Substanz in die schwarze, röntgenamorphe Phase gekennzeichnet war. Die Kristallqualität befriedigte allerdings in beiden Fällen nicht (Fehlordnung → diffuse Beugungseffekte; näheres siehe [9]). Wohlgeordnetes Material wurde schließlich nach Gl. 2 bei –35°C erhalten.

Tabelle 1

Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) in $C_5H_5SbCl_2$

Sb-Cl(1)	240.4(2)	C(1)-C(2)	141(1)
Sb-Cl(2)	239.4(3)	C(2)-C(3)	136(1)
Sb-C(1)	227.1(8)	C(3)-C(4)	140(1)
Sb-C(2)	257.9(8)	C(4)-C(5)	137(1)
Sb-C(3)	298.8(9)	C(5)-C(1)	141(1)
Sb-C(4)	298(1)	C(1)-H(1)	98(3)
Sb-C(5)	259.5(9)	C(2)-H(2)	97(3)
Sb-C(1) ^a	356(1)	C(3)-H(3)	108(3)
Sb-C(2) ^a	344(1)	C(4)-H(4)	113(3)
Sb-C(3) ^a	341(1)	C(5)-H(5)	107(3)
Sb-C(4) ^a	353(1)		
Sb-C(5) ^a	358(1)	C(5)-C(1)-C(2)	106.3(8)
		C(1)-C(2)-C(3)	108.4(8)
Cl(1)-Sb-Cl(2)	91.1(1)	C(2)-C(3)-C(4)	108.6(8)
Cl(1)-Sb-C(1)	97.7(2)	C(3)-C(4)-C(5)	108.0(9)
Cl(2)-Sb-C(1)	98.0(2)	C(4)-C(5)-C(6)	108.6(8)
Sb-C(1)-H(1)	92(2)		

^a 1 - x, 0.5 + y, 0.5 - z.*Die Kristallstruktur des farblosen $C_5H_5SbCl_2$*

Im Hinblick auf die in Tab. 1 dokumentierten Bindungsverhältnisse könnte das farblose $CpSbCl_2$ in erster Näherung als molekularer Feststoff betrachtet werden. Dabei werden allerdings Sb-C'-Kontakte im Bereich von 340 bis 360 pm vernachlässigt, die für eine Ordnung der $CpSbCl_2$ -Einheiten zu chiralen Kettensträngen verantwortlich sind (Fig. 1). Die Sb-C'-Abstände sind bedeutend größer als die Sb-C-Abstände (227–299 pm) oder der Sb-C-Einfachbindungsabstand (z. B. 214 pm in Tris[*p*-tolyl]antimon [10]; $\Sigma r_{kov.} = 218$ pm [11]). Obwohl dies eine vergleichsweise geringe Bedeutung der kettenbildenden, "intermolekularen" Wechselwirkung nahelegt, weist **1** typische Eigenschaften eines Kettenpolymers auf. So ist die Löslichkeit des Feststoffes in organischen Lösungsmitteln deutlich schlechter als die der Molekülverbindungen $SbCp_3$ oder $SbCl_3$. Sie entspricht etwa der, die bei typischen Kettenpolymeren wie $CpBiCl_2$ [2] oder $CpSnCl$ [12] beobachtet wird. Die $(CpSbCl_2)_x$ -Stränge verlaufen in [010]-Richtung, parallel zur Hauptachse der länglichen Kristalle, deren Hauptwachstumsrichtung demnach durch die Sb-Cp'-Wechselwirkung festgelegt wird. Zwischen den Strängen sind nach Analyse der "intercatenalen" Abstände nur Van der Waals-Kräfte wirksam und der Gesamtverband ist in guter Näherung als hexagonale Stabpackung beschreibbar. Die anscheinend schwache Sb-Cp'-Brücke erweist sich damit als bestimmendes Element der gesamten Kristallstruktur. Gegenüber einer denkbaren Cl-Verbrückung, wie sie bei den oben erwähnten Sn- bzw. Bi-Verbindungen gefunden wurde, ist sie—zumindest unter den Bedingungen, die bei der Kristallisation des untersuchten Materials herrschten—bevorzugt.

Zum Charakter der Sb-Cp-Wechselwirkungen

Für die Beurteilung, ob eine Metall-Cp-Bindung mit σ - oder π -Charakter vorliegt, muß 1. die relative Lage des Metallatomes zum Cp-Ring und 2. die Bindungssituation innerhalb des Cp-Liganden betrachtet werden.

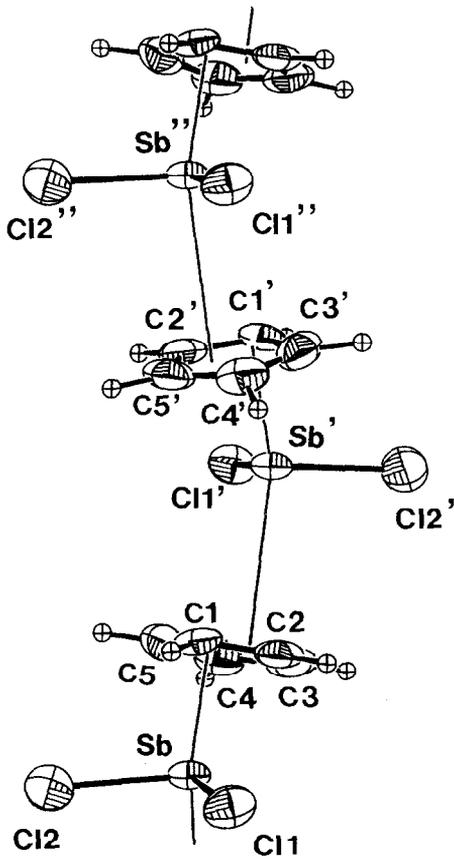


Fig. 1. Ausschnitt eines $(\text{CpSbCl}_2)_x$ -Stranges in 1. Die durch ein Komma gekennzeichneten Atome werden durch die 2_1 -Achse, die mit zwei Kommata gekennzeichneten durch die Translation jeweils in $[010]$ -Richtung erzeugt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen in dieser und in den folgenden Figuren einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Zur Bezeichnung der H-Atome siehe Fig. 2.

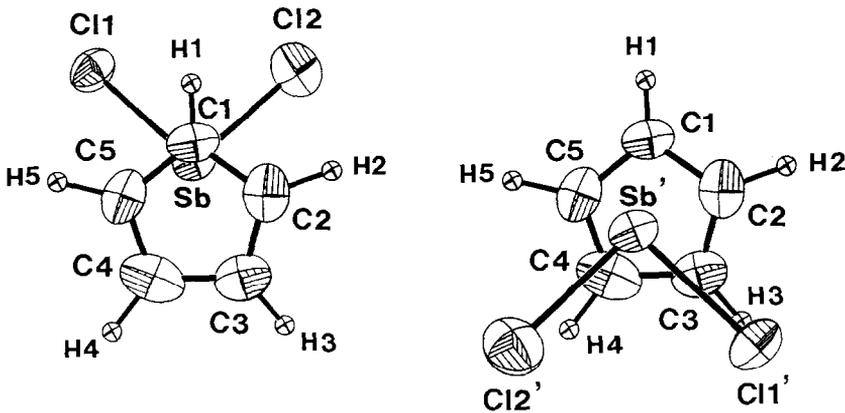


Fig. 2. Zum Charakter der Sb-Cp-Wechselwirkungen; Blickrichtung senkrecht zur besten Ebene der Kohlenstoffatome des Cp-Ringes; gleicher Abbildungsmaßstab bei beiden Teilbildern.

1. Besonders anschaulich in diesem Zusammenhang ist die Beschreibung mit Hilfe der Projektion des SbCl_2 -Fragmentes auf die beste Ebene der Ringkohlenstoffatome (Fig. 2). π -Charakter muß auf jeden Fall in Erwägung gezogen werden, wenn das Metallatom innerhalb des Fünfringes liegt. Auf der Basis der Projektion ist die Asymmetrie über den Abstand des Metallatoms vom Ringmittelpunkt ("ring slippage") zahlenmäßig erfaßbar (100 pm bei **1**).

2. Typisch für σ -gebundene Cp-Ringe sind verkürzte C–C-Einfachbindungsabstände neben verlängerten C–C-Doppelbindungsabständen. Werden die Atombezeichnungen wie bei **1** gewählt, findet man $\text{C}(1)\text{--C}(2)$ bzw. $\text{C}(5)\text{--C}(1) > \text{C}(3)\text{--C}(4) > \text{C}(2)\text{--C}(3)$ bzw. $\text{C}(4)\text{--C}(5)$ (siehe z. B. [4,13,14]). Das vierfach koordinierte Atom C(1) ist in der Regel geringfügig, das daran gebundene H-Atom deutlich aus der Ebene der restlichen C-Atome herausgehoben (Winkel $\text{Sb}\text{--C}\text{--H} > 90^\circ$). Mit zunehmendem π -Charakter der Wechselwirkung sollte die Umordnung des elektronischen Systems zu einem Ausgleich der C–C-Bindungslängen und zur Einebnung führen. In **1** beträgt die maximale Abweichung eines C-Atoms von der besten Ebene des Fünfringes nur 1.4 pm. Für das Atom H(1) wird lediglich eine nicht signifikante Abweichung in Richtung auf das Sb-Atom gefunden und ein Ausgleich der C–C-Bindungslängen hat weitgehend stattgefunden.

Während die $\text{Sb}\text{--Cp}'$ -Wechselwirkung anhand von Fig. 2 oder des $\text{Sb}\text{--C}'$ -Abstandsspektrums (Tab. 1) sofort eindeutig als π -Bindung einzustufen ist, bedarf es für die Charakterisierung des $\text{Sb}\text{--Cp}$ -Kontaktes in der quasimolekularen CpSbCl_2 -Einheit einer genaueren Betrachtung der Bindungsverhältnisse. Im Hinblick auf **1** kann man eine Einstufung auf "halbem Wege" zwischen σ - zu π -(η^3)-Koordination vornehmen. Der Befund zu **2** spricht für einen deutlich ausgeprägten 6π -Charakter des elektronischen System des Liganden. Der scheinbare Widerspruch löst sich auf, wenn die Asymmetrie auf die abstoßende Wirkung eines stereochemisch aktiven, einsamen Elektronenpaares am Sb-Atom zurückgeführt wird [15]. Die zunehmende "ring slippage" in der Reihe PbCp_2 [16,17], SnCp_2 , [18], GeCp_2 [19] läßt die Folgerung zu, daß der Einfluß des einsamen Elektronenpaares mit abnehmender Ordnungszahl innerhalb einer Gruppe zunimmt und läßt für **1** eine deutlich größere "ring slippage" als für CpBiCl_2 erwarten. Die gefundenen Werte (100 bzw. 60 pm) fügen sich nahtlos in dieses Bild ein.

Dem primären Antimon-Cp-Kontakt wird eine Beschreibung als η^3 -Koordination mit einer deutlichen Verzerrung nach dem Muster kurz-lang-lang, dem sekundären Kontakt eine Beschreibung als wenig asymmetrische η^5 -Koordination am ehesten gerecht (Fig. 2). Eine präzisere Bezeichnung der Bindungsverhältnisse ist mit Hilfe der gängigen *hapto*-Nomenklatur nicht allein, sondern nur bei gleichzeitiger Angabe der "ring slippage" möglich (Tab. 2).

Vergleich mit verwandten Systemen

Die in Tab. 2 dokumentierten Bindungsordnungssummenbetrachtungen sollen einen Eindruck von der gegenseitigen Abhängigkeit der Stärke der $\text{Sb}\text{--Cl}$ - und der $\text{Sb}\text{--Aromat}$ -Wechselwirkungen vermitteln. Unter Berücksichtigung der Daten des Menshutkin-Komplexes $\text{C}_6\text{H}_6(\text{SbCl}_3)_2$ [20] läßt sich für die kettenbildende $\text{Sb}\text{--Cp}'$ -Wechselwirkung eine Bindungsordnung von ca. 0.1, für die "intramolekulare" $\text{Sb}\text{--Cp}$ -Wechselwirkung von ca. 1.2 abschätzen. Im Hinblick auf das HSAB-Konzept [21] ist man beim Vergleich der Elemente Antimon und Bismut geneigt, ersterem eine etwas größere Affinität zu Cl^- und letzterem eine etwas größere Affinität zu

Tabelle 2

Zur Koordination der Antimonatome in $C_5H_5SbCl_2$, $C_6H_6(SbCl_3)_2$ [20] und $SbCl_3$ [27]

	$C_5H_5SbCl_2$	$C_6H_6(SbCl_3)_2$		$SbCl_3$
		Sb(1)	Sb(2)	
Sb-Cl-	239.4; 0.85	234.7; 0.96	234.0; 0.98	234.0; 0.98
Abstände (pm);	240.4; 0.83	235.3; 0.95	235.7; 0.94	236.8; 0.91
$s(Sb-Cl)^a$		238.0; 0.88	237.8; 0.89	236.8; 0.91
		340.1; 0.06	350.2; 0.05	345.7; 0.06
		344.9; 0.06	380.2; 0.02	345.7; 0.06
		396.8; 0.01	404.7; 0.01	360.9; 0.04
				373.6; 0.02
				373.6; 0.02
$\Sigma s(Sb-Cl)$	1.68	2.92	2.88	3.00
$s(Sb-Aromat)^b$	1.24 (Cp)	0.08	0.12	
	0.08 (Cp')			
WEB ^c	19.3° (Cp)	5°	9°	
	10.8° (Cp')			
LSPL (pm) ^d	226 (Cp)	330	322	
	329 (Cp')			
RS (pm) ^e	101 (Cp)	44	46	
	40 (Cp')			

^a $s(Sb-Cl)$: Bindungsordnung der Sb-Cl-Bindung, berechnet nach $s = \exp[(r_0 - r)/B]$ [28] mit r : Sb-Cl-Abstand, r_0 : 233.1 pm [29] und $B = 0.39$. ^b $s(Sb-Aromat)$: Bindungsordnung der Sb-Aromat-Bindung; $\Sigma s(Sb-Aromat) = 3 - \Sigma s(Sb-Cl)$. Die Werte für Cp und Cp' ergeben sich aus dem Vergleich mit dem Benzolkomplex. ^c WEB: Winkel zwischen den besten Ebenen des Aromaten und des $SbCl_2$ -Fragmentes. Bei $C_6H_6(SbCl_3)_2$ sind die Atome Cl(11) und Cl(13) [20] berücksichtigt (vgl. auch Fig. 3). ^d LSPL: Abstand des Sb-Atomes von der besten Ebene des Aromaten. ^e RS: Entfernung des Ring-schwerpunktes zum Fußpunkt des Lotes vom Antimonatom auf die beste Ebene des Aromaten (ring slippage).

Cp⁻ zuzuschreiben. Bei den Verbindungen $CpSbCl_2$ und $CpBiCl_2$ entspricht der Befund $\Sigma s(Bi-Cl) = 1.5 < \Sigma s(Sb-Cl) = 1.7$ und $s(Bi-Aromat) = 1.5 > \Sigma s(Sb-Aromat) = 1.3$ somit den Erwartungen.

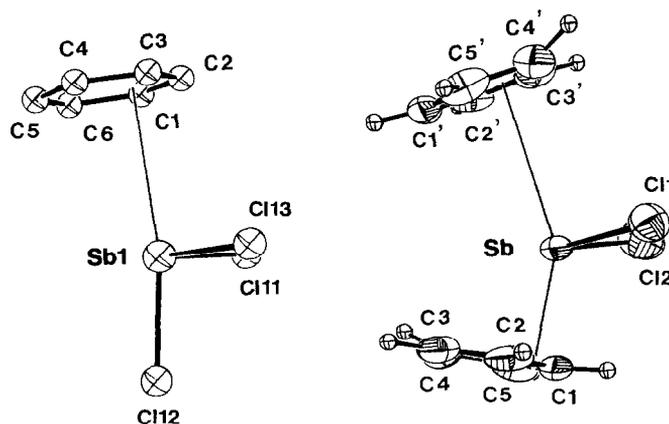


Fig. 3. Koordinationsfiguren von Sb in **1** (rechts) und Sb(1) im Menshutkin-Komplex $C_6H_6(SbCl_3)_2$ [20] (links; willkürlich gewählte Atomradien).

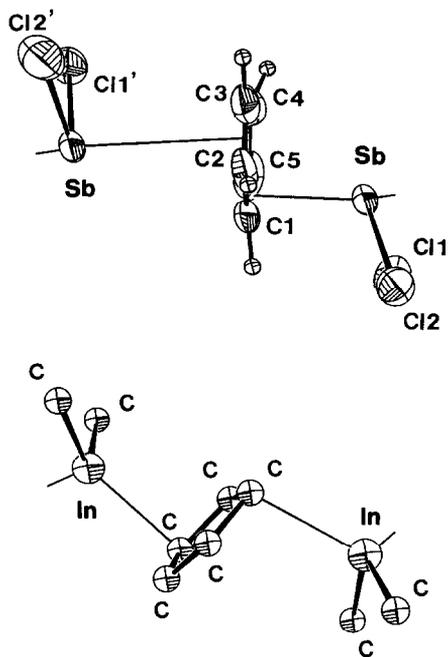


Fig. 4. Zur Brückenfunktion von Cp-Liganden in **1** (oben) und InCp_3 (unten; willkürlich gewählte Atomradien, die C-Atome der Cp-Ringe sind teilweise weggelassen).

Die Verwandtschaft der Sb–Cp′-Wechselwirkung in **1** mit der Sb–Aren-Wechselwirkung in dem bereits genannten Menshutkin-Komplex $\text{C}_6\text{H}_6(\text{SbCl}_3)_2$ drückt sich in den vergleichbaren Sb–C-Abständen und in der Ähnlichkeit der Koordinationsfiguren der Sb-Atome aus (Fig. 3; vgl. auch die Daten in Tab. 2). Vor diesem Hintergrund ist es gerechtfertigt, die Strukturelemente $\text{CpCl}_2\text{Sb} \cdots \text{Cp}'$ und $\text{Cl}_3\text{Sb} \cdots \text{C}_6\text{H}_6$ als isolobale Fragmente und damit die brückenbildende Sb–Cp′-Wechselwirkung als Cp-Analogon der in Menshutkin-Komplexen wirksamen schwachen Sb–Aren-Wechselwirkung zu bezeichnen.

Naheliegender ist auch ein Strukturvergleich mit Verbindungen von Elementen der Gruppe 13 (3. Hauptgruppe) des PSE. Im festen InCp_3 liegen wie bei **1** chirale Ketten mit verbrückenden Cp-Liganden vor. Verbrückt werden in diesem Fall $(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{In}$ -Fragmente [13]. Ähnlich aufgebaut sind $\text{Me}_2\text{GaC}_5\text{H}_5$ [22] und $\text{Me}_2\text{AlC}_5\text{H}_5$ [23]. Bei allen drei Verbindungen sind die Abstände $\text{R}_2\text{M}-\text{Cp}$ und $\text{R}_2\text{M}-\text{Cp}'$ annähernd gleich. Daß im Gegensatz dazu in **1** die Verbrückung zwischen den SbCl_2 -Fragmenten unsymmetrisch ist, kann als weiterer indirekter Beleg für eine stereochemische Aktivität des $5s^2$ -Elektronenpaares am Antimonatom angesehen werden (Fig. 4).

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden unter N_2 -Schutzgas in einer Hochvakuumapparatur durchgeführt. Den C,H-Gehalt der Verbindungen ermittelte die Fa. Beller, Göttingen, die Cl-Analyse erfolgte argentometrisch [24], die Sb-Analyse bromatometrisch.

Das ^1H -NMR-Spektrum wurde mit einem WP 80 FT der Fa. Bruker, die röntgenographischen Pulverdiagramme mit einer Doppelradius-Debye-Scherrer-Kamera und Ni-gefilterter Cu-Strahlung registriert.

Umsetzung von Antimontrichlorid mit Natriumcyclopentadienid

Natriumcyclopentadienid wird frisch aus Natrium und Cyclopentadien in flüssigem Ammoniak hergestellt [25]. Eine Suspension von 0.428 g (4.85 mmol) in 30 ml Diethylether wird langsam zu einer intensiv gerührten Lösung von 1.11 g (4.87 mmol) SbCl_3 in 20 ml Diethylether gegeben. Nachdem noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt worden ist, hat die Reaktionsmischung eine blaßgelbe Färbung angenommen und ein farbloser Bodenkörper ist entstanden, der anschließend abfiltriert wird. Ein ^1H -NMR-Spektrum des Filtrats zeigt neben den Resonanzen des Lösemittels lediglich ein Singulett bei 6.45 ppm (int. TMS) ([6]: 6.4). Im Laufe einiger Stunden fällt feinkristallines $\text{C}_5\text{H}_5\text{SbCl}_2$ (**1**) aus, das sich nach Entfernung der Mutterlauge schnell schwarz färbt; Ausbeute: 1.02 g (81.6%). Auf einer Debye-Scherrer-Aufnahme des getrockneten abfiltrierten Bodenkörpers sind nur die Linien von NaCl zu erkennen.

Umsetzung von Antimontrichlorid mit Trimethylchlorstannan

Zu einer auf ca. -70°C gekühlten Lösung von 2.097 g (9.19 mmol) Antimontrichlorid im 25 ml Diethylether werden 2.101 g (9.18 mmol) Cyclopentadienyltrimethylstannan gegeben. Aus der schwach gelben, klaren Lösung wachsen bei -35°C im Laufe mehrerer Tage farblose längliche Kristalle von **1** in quantitativer Ausbeute.

Thermolyse des farblosen CpSbCl_2

0.5 g des farblosen **1** werden in einer Duranglasampulle unter Stickstoff über Nacht auf 80°C erhitzt. Dabei findet eine vollständige Umwandlung in ein schwarzes Pulver statt, das unter dem Mikroskop homogen aussieht, kein röntgenographisches Pulverdiagramm liefert, in Hexan, Toluol, Diethylether und Tetrahydrofuran unlöslich ist und in Wasser langsam unter Bildung weißer Flocken hydrolysiert. Mehrstündiges Erhitzen des schwarzen Pulvers im Hochvakuum auf 80°C hat keinen Gewichtsverlust zur Folge.

Gef. (farblos): C, 22.77; H, 2.21; Cl, 27.2; Sb, 44.8; Gef. (schwarz): C, 22.79; H, 2.14; Cl, 27.2; Sb, 46.2; $\text{C}_5\text{H}_5\text{SbCl}_2$ (257.75) ber.: C, 23.30; H, 1.96; Cl, 27.51; Sb, 47.24%.

Kristallstrukturanalyse

Mit Hilfe einer speziellen Kühltechnik [26] gelang es, Kristalle von farblosem **1** in Markrührchen einzuschließen, ohne daß es dabei zu einer Verfärbung kam. Wegen der Zersetzlichkeit der Substanz im Röntgenstrahl mußten Voruntersuchung und Diffraktometermessung an unterschiedlichen Kristallen durchgeführt werden. Präzessionsaufnahmen dienten der Beurteilung der Kristallqualität, der Ermittlung der Raumgruppe und der ungefähren Elementarzellenabmessungen. Letztere wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer anhand von 32 Reflexen des vermessenen Kristalles im Bereich $22 < 2\theta < 27^\circ$ bei $T = 18^\circ\text{C}$ verfeinert. Einzelheiten zur Messdatenerfassung und -verarbeitung sind Tab. 3 zu entnehmen. Während der Intensitätsmessung färbte sich der Kristall oberflächlich schwarz, die Intensitäten

Tabelle 3

Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung ^a

Empirische Formel	C ₅ H ₅ SbCl ₂
Molmasse (g/mol)	257.75
Kristallgröße (mm ³)	0.25 × 0.30 × 0.80
Gitterkonstanten <i>a</i> (pm)	663.1(2)
<i>b</i> (pm)	1018.9(2)
<i>c</i> (pm)	1126.1(2)
Raumgruppe (Nr.); <i>Z</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19); 4
<i>V_m</i> (cm ³ /mol); <i>d_x</i> (g/cm ³)	114.54; 2.25
Intensitätsmessung	Vierkreisdiffraktometer Siemens AED2, Mo- <i>K</i> _α -Strahlung (λ = 71.069 pm), Graphitmonochromator, ω/θ-scan
Scanweite (°)	1.08–1.20
Meßzeit (abhängig von <i>I</i> /σ(<i>I</i>)) (s)	18–80
Meßbereich (°)	3 < 2θ < 50
Meßtemperatur (°C)	18 °C
<i>N</i> (<i>hkl</i> _{gesamt}), <i>N</i> (<i>hkl</i> _{unabh.})	1801, 1278
<i>N</i> (<i>hkl</i> _{beob.})	1230 (<i>F</i> > 2σ(<i>F</i>))
Korrekturen	Zersetzung, LP, Absorption (empirisch, auf der Basis von 12ψ-scans)
Absorptionskoeffizient μ	41.93 cm ⁻¹
Strukturverfeinerung ^b	Minimierung von Σ <i>w</i> (<i>F_o</i> - <i>F_c</i>) ² , volle Matrix, mit <i>w</i> = 1/σ(<i>F</i>) ²
Zahl der Parameter	90
<i>R</i> , <i>R_w</i> ^c , <i>R_{inv.}</i> ^d	0.031, 0.030, 0.033
max. Restelektronendichte	1.5 e/Å ³ (Nähe Sb-Atom)
verwendete Programme	SHELX-76 [30], ORTEP-II [31]

^a Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse Können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54989, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. ^b Es wurden Atomformfaktoren für neutrale Atome und Koeffizienten der anomalen Dispersion nach [32] verwendet. ^c *R_w* bzw. *R_{inv.}* = Σ|*F_o* - |*F_c*||/Σ*F_o*, *R_w* = Σ√*w* |*F_o* - |*F_c*||/Σ√*w F_o*. ^d Nach Invertierung der Struktur.

Tabelle 4

Ortskoordinaten und Parameter des Debye-Waller-Faktors für die Atome der asymmetrischen Einheit von C₅H₅SbCl₂

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å ²) ^a
Sb	0.39092(9)	0.04924(5)	0.33642(5)	2.90(2)
Cl(1)	0.4893(4)	0.0348(2)	0.5415(2)	4.0(1)
Cl(2)	0.0418(4)	0.0383(3)	0.3896(3)	5.5(1)
C(1)	0.415(1)	0.2705(8)	0.3169(8)	3.4(2)
C(2)	0.623(1)	0.2483(8)	0.3009(9)	3.8(2)
C(3)	0.656(1)	0.2169(8)	0.185(1)	5.0(2)
C(4)	0.471(2)	0.2175(9)	0.1251(9)	4.7(2)
C(5)	0.325(1)	0.2535(9)	0.204(1)	4.6(2)
H(1)	0.348(3)	0.285(2)	0.393(3)	4.8(3)
H(2)	0.728(3)	0.232(3)	0.360(3)	4.8(3)
H(3)	0.802(3)	0.195(3)	0.147(3)	5.3(3)
H(4)	0.435(3)	0.169(3)	0.042(3)	4.3(3)
H(5)	0.167(3)	0.266(3)	0.193(3)	5.0(3)

^a Nach [33] aus den *U_{ij}*-Werten von Tab. 5 berechnet.

Tabelle 5

Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren^a für C₅H₅SbCl₂

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb	0.0540(3)	0.0215(3)	0.0349(3)	-0.0006(3)	0.0028(3)	0.0011(3)
Cl(1)	0.073(1)	0.045(1)	0.035(1)	0.005(1)	-0.009(1)	0.007(1)
Cl(2)	0.062(2)	0.064(1)	0.082(2)	0.017(2)	0.004(1)	0.000(1)
C(1)	0.073(3)	0.024(2)	0.033(3)	0.005(3)	0.010(3)	0.005(3)
C(2)	0.062(3)	0.024(2)	0.057(3)	-0.001(3)	-0.021(3)	-0.007(3)
C(3)	0.072(3)	0.029(3)	0.089(3)	0.007(3)	0.033(3)	0.006(3)
C(4)	0.092(3)	0.030(3)	0.057(3)	-0.005(3)	0.005(3)	-0.010(3)
C(5)	0.059(3)	0.035(3)	0.080(3)	0.023(3)	-0.019(3)	-0.014(3)

^a Definiert als $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$.

dreier im Stundenrhythmus überprüfter Standardreflexe nahmen dabei jeweils um 5.5% ab. Sie dienten als Grundlage für eine Korrektur der entsprechenden Datenblöcke. Die Strukturlösung erfolgte mit Hilfe der Schweratommethode. Nach der Verfeinerung der Grundstruktur (Sb-, Cl-, C-Atome) unter Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren konnten über eine *F*-Synthese die H-Atome lokalisiert werden. Bei der Endverfeinerung wurden neben den Ortsparametern aller Atome Koeffizienten des anisotropen Temperaturfaktors für Sb, Cl und C, U_{iso} -Werte für die H-Atome sowie ein Skalafaktor verfeinert. Für die Parameter der H-Atome ergaben sich physikalisch sinnvolle Werte. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in Tab. 4 und Tab. 5 zusammengefaßt.

Dank

Der Autor dankt Frau B. Grossmann für ihre Mithilfe bei einigen Versuchen, Herrn M. Zimmer für die Überlassung eines Gerätes und Herrn Prof. Dr. M. Veith für Diffraktometermesszeit.

Literatur

- 1 W. Frank, Chem. Ber., 123 (1990) 1233.
- 2 W. Frank, J. Organomet. Chem., 386 (1990) 177.
- 3 W. Frank, J. Weber und E. Fuchs, Angew. Chem., 99 (1987) 68; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 26 (1987) 74.
- 4 M. Birkhahn, P. Krommes, W. Massa und J. Lorberth, J. Organomet. Chem., 208 (1981) 161.
- 5 O. Mundt und G. Becker, Z. Anorg. Allg. Chem., 496 (1983) 58.
- 6 P. Jutzi, M. Kuhn und F. Herzog, Chem. Ber., 108 (1975) 2439.
- 7 T.F. Berlitz, J. Pebler und J. Lorberth, J. Organomet. Chem., 348 (1988) 175.
- 8 E.O. Fischer und S. Schreiner, Chem. Ber., 93 (1960) 1417.
- 9 W. Frank, Habilitationsschrift, Saarbrücken, 1990.
- 10 A.N. Sobolev, I.P. Romm, V.K. Belsky und E.N. Guryanova, J. Organomet. Chem., 179 (1979) 153.
- 11 L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960, S. 246.
- 12 K.D. Bos, E.J. Bulten, J.G. Noltes und A.L. Spek, J. Organomet. Chem., 99 (1975) 71.
- 13 F.W.B. Einstein, M.M. Gilbert und D.G. Tuck, Inorg. Chem., 11 (1972) 2832.
- 14 J.L. Calderon, F.A. Cotton und J. Takats, J. Am. Chem. Soc., 93 (1971) 3587.
- 15 P. Jutzi, Adv. Organomet. Chem., 26 (1986) 217.
- 16 C. Panattoni, G. Bombieri und U. Croatto, Acta Crystallogr., 21 (1966) 823.
- 17 A. Almenningen, A. Haaland und T. Motzfeld, J. Organomet. Chem., 7 (1967) 97.

- 18 J.L. Atwood, W.L. Hunter, A.H. Cowley, R.A. Jones und C.A. Stewart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 925.
- 19 M. Grenz, E. Hahn, W.W. du Mont und J. Pickardt, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 68.
- 20 D. Mootz und V. Händler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 533 (1986) 23.
- 21 R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3533.
- 22 K. Mertz, F. Zettler, H.D. Hausen und J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.*, 122 (1976) 159.
- 23 B. Teclé, P.W. Corfield und J.P. Oliver, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 458.
- 24 J.R. Caldwell und H.V. Moyer, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 7 (1935) 38.
- 25 K. Ziegler, H. Froitzheim-Kühlhorn und K. Hafner, *Chem. Ber.*, 89 (1956) 434.
- 26 M. Veith und W. Frank, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 81.
- 27 A. Lipka, *Acta Crystallogr.*, B35 (1979) 3020.
- 28 I.D. Brown und D. Altermatt, *Acta Crystallogr.*, B41 (1985) 244.
- 29 S. Konaka und M. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 46 (1973) 404.
- 30 G.M. Sheldrick, *SHELX-76, A Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge, 1975.
- 31 J.K. Johnson, *ORTEP-II*, Rep. ORNL-3794, revised version, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn., 1971.
- 32 *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. 4, Kynoch, Birmingham, 1974.
- 33 W.C. Hamilton, *Acta Crystallogr.*, 12 (1959) 609.