

Aromaten-Komplexe mit inverser Sandwich-Struktur: Die 1:2-Komplexe des Hexamethylbenzols mit SbCl_3 , SbBr_3 , BiCl_3 und BiBr_3

Hubert Schmidbaur*, Reinhold Nowak, Annette Schier, Julian M. Wallis, Brigitte Huber^{†)} und Gerhard Müller^{†)}

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 4. Mai 1987

Hexamethylbenzol bildet mit SbCl_3 , SbBr_3 , BiCl_3 und BiBr_3 stabile 1:2-Komplexe des Typs $\text{X}_3\text{E}\cdot\text{C}_6\text{Me}_6\cdot\text{EX}_3$ (1–4) mit inverser Sandwich-Struktur. Die farblosen Antimon- und die gelben Wismut-Komplexe kristallisieren isotyp (tetragonal, Raumgruppe $P4_3/mnm$) und besitzen einen Strukturaufbau aus tetrameren Einheiten E_4X_{12} , die an jedem Metallatom E über die doppelseitige Aren-Koordination mit vier weiteren Tetrameren zu einem metallorganischen Polymeren verknüpft sind. Während die Bi-Atome in 3 und 4 in guter Näherung doppelseitig zentrisch an den Aromaten gebunden sind (η^6), sind die Sb-Atome in 1 und 2 in der Projektion gegensinnig vom Aren-Zentrum seitlich verschoben. Die zugehörigen Sb-Positionen lassen sich im Gitter über eine 50:50-Fehlordnung bezüglich der kristallographischen Symmetrieelemente ebenso beschreiben wie die der brückenständigen Halogenatome. Analoge Komplexe mit Pentamethylbenzol sind isotyp mit den Hexamethylbenzol-Komplexen, was vermutlich in Fehlordnungen begründet ist.

Arene Complexes with an Inverse Sandwich Structure: The 1:2 Complexes of Hexamethylbenzene with SbCl_3 , SbBr_3 , BiCl_3 , and BiBr_3

Hexamethylbenzene forms stable 1:2 complexes with SbCl_3 , SbBr_3 , BiCl_3 , and BiBr_3 of the type $\text{X}_3\text{E}\cdot\text{C}_6\text{Me}_6\cdot\text{EX}_3$ (1–4) with an inverse sandwich structure. Crystals of the colourless antimony compounds and of the yellow bismuth compounds are isotropic (tetragonal, space group $P4_3/mnm$). The structures are built up of tetrameric units E_4X_{12} , which are crosslinked by double-sided arene coordination at each metal center E with four other tetramers, to give a three-dimensional organometallic polymer. While the Bi atoms in 3 and 4 are, to a first approximation, η^6 coordinated to the aromatic hydrocarbon from both sides, the Sb atoms in 1 and 2 are shifted sideways in opposite directions as projected onto the arene plane. The positions of the antimony atoms as well as those of the associated bridging halogen atoms in the lattice can be accounted for by a 50:50 disorder relative to the crystallographic symmetry elements. Isotropic complexes with pentamethylbenzene have also been obtained.

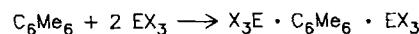
Der Chemie der Komplexe ungeladener Arene mit den Metallen aus dem sich im Periodensystem an die Übergangsmetalle anschließenden Gebiet („Post-transition Elements“) gilt steigendes Interesse. Neben den erst jüngst charakterisierten Addukten an die niederwertigen Metalle der III. Gruppe, Gallium^{1–6}, Indium⁷ und Thallium^{8–10}, gilt die Aufmerksamkeit nach wie vor den entsprechenden Derivaten von Zinn^{11–13} und Blei¹⁴ sowie von Antimon^{15–17} und Wismut^{18,19}. Überraschenderweise gibt es darüber hinaus auch erste Ergebnisse über Analogien sogar noch bei Arsen²⁰ und den Actinoiden in niedrigen Oxidationsstufen^{21–23}.

Unter den zahlreichen röntgenographisch ermittelten Strukturen fanden sich besonders beim Antimon erstmals Konstitutionen, bei denen ein neutraler aromatischer Kohlenwasserstoff von beiden Seiten an Metalle koordiniert ist, die entweder zentrisch oder azentrisch fixiert sein können (η^6 bzw. $\eta^{<6}$). In eigenen Arbeiten konnten wir eine solche 1:2-Koordination („inverse Sandwich-Struktur“) erstmals auch für die Komplexe von Arsen²⁰ und Wismut¹⁸ nachweisen. In Ergänzung einer vorläufigen Mitteilung¹⁸ berichten wir hier im Detail über unsere Untersuchungen an den 1:2-Komplexen des Hexamethylbenzols mit SbX_3 und BiX_3 , X = Cl, Br. In einer nachstehenden Arbeit wird über die Ergebnisse parallel durchgeföhrter Studien an 1:1-Komplexen des Mesitylens, ebenfalls mit SbX_3 und BiX_3 , berichtet²⁴.

Wichtige strukturelle Analogien für die hier beschriebenen Resultate finden sich natürlich auch in den klassischen Arbeiten über Aren-Komplexe speziell der frühen Übergangselemente²⁵, auch wenn auf sie weniger häufig Bezug genommen wird.

Darstellung und Eigenschaften der Aren-Komplexe

Die Synthese der Titelkomplexe ist experimentell denkbar einfach. Aus Lösungen von Hexamethylbenzol in Benzol oder Toluol entstehen auf Zusatz der Halogenide SbCl_3 , SbBr_3 , BiCl_3 und BiBr_3 (ebenfalls gelöst in den genannten Solventien) im Molverhältnis 1:2 beim Stehenlassen kristalline Niederschläge der Produkte 1–4. Langsames Abkühlen der vorher leicht erwärmten Lösungen liefert Ein-kristalle.



	1	2	3	4
EX_3	SbCl_3	SbBr_3	BiCl_3	BiBr_3

Die Antimon-Komplexe sind farblos, die Wismut-Analoga dagegen gelb. In Schutzgasatmosphäre tritt auch bei den relativ hoch liegenden Schmelzpunkten kaum Zersetzung ein. An feuchter Luft aber verwittern die Verbindungen zusehends.

* Röntgenstrukturanalyse

Tab. 1. Kristallstrukturdaten von **1** bis **4**

Formel	1 C ₁₂ H ₁₈ Cl ₆ Sb ₂	2 C ₁₂ H ₁₈ Br ₆ Sb ₂	3 C ₁₂ H ₁₈ Bi ₂ Cl ₆	4 C ₁₂ H ₁₈ Bi ₂ Br ₆
<i>M</i> _r	618.50	885.20	792.96	1059.66
Kristalldimension [mm]	0.3 × 0.3 × 0.35	0.3 × 0.3 × 0.4	0.2 × 0.2 × 0.3	0.15 × 0.15 × 0.3
Kristallsystem	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
Raumgruppe	P4 ₂ /nmm	P4 ₂ /nmm	P4 ₂ /nmm	P4 ₂ /nmm
<i>a</i> = <i>b</i> [Å]	12.683(3)	12.950(3)	12.599(3)	12.915(2)
<i>c</i> [Å]	12.379(3)	13.015(2)	12.315(3)	12.966(2)
<i>V</i> [Å ³]	1991.1	2182.7	1954.8	2162.7
<i>D</i> _{ber.} [g · cm ⁻³]	2.063	2.694	2.694	3.254
<i>Z</i>	4	4	4	4
<i>F</i> (000) [e]	1176	1608	1432	1864
$\mu(\text{Mo}-K_{\alpha})$ [cm ⁻¹]	35.3	133.7	187.5	271.8
<i>T</i> [°C]	22	22	22	22
Strahlung	Mo-K _α , $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$	Graphit-Monochromator		
Scan	9–29	9–29	9–29	—
Scan-Breite [°, in ω]	0.85 + 0.35 tanθ	0.75 + 0.35 tanθ	0.85 + 0.35 tanθ	—
Scan-Geschw. [°/min]	1–10	1–10	1–10	—
<i>hkl</i> -Bereich	+16, +16, +15	+16, +16, +17	+16, +16, -15	—
(sinθ/λ) _{max} [Å ⁻¹]	0.639	0.639	0.648	—
Gemesene Reflexe	2463	2717	2530	—
Unabhängige Reflexe	1156	1276	1185	—
<i>R</i> _{int}	0.02	0.02	0.04	—
„Beobachtete“ Reflexe [<i>I</i> ≥ 2.0 $\sigma(I)$]	854	538	552	—
Relative Transmission	0.80–1.00	0.43–1.00	0.16–1.00	—
Verfeinerte Parameter	61	61	38	—
<i>R</i> ^{a)}	0.057	0.044	0.070	—
<i>R</i> ^{b)}	0.062	0.048	0.048	—
(shift/Fehler) _{max}	0.001	0.001	0.003	—
Δ <i>Q</i> _{fin} (max/min) [e/Å ³]	+0.59/-1.22	+0.68/-0.78	+3.48/-2.60	—

^{a)} $R = \sum (\|F_o\| - |F_c\|)/\sum |F_o|$. — ^{b)} $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$, wo *w* = Einheitsgewichte für **1**, **2**; *w* = $1/\sigma^2(F_o)$ für **3**.

Die vier Verbindungen bilden isotype, tetragonale Kristalle, deren Gitterkonstanten in Tab. 1 zusammengestellt sind. Die Elementaranalysen und eine ¹H-NMR-spektroskopische Überprüfung (nach Wiederauflösen in einem zur Kontrolle geeigneten Solvens) weisen nach, daß in diesen Kristallen keine Lösungsmittelmoleküle (Benzol oder Toluol) mehr enthalten sind, und daß die Komplexbildung allein mit Hexamethylbenzol in der Stöchiometrie 1:2 eingetreten ist. Strukturbestimmungen durch Röntgenbeugung an Einkristallen von **1**, **2** und **3** bestätigten diesen Befund. Von **4** wurde wegen der hohen Röntgenabsorption keine Strukturbestimmung ausgeführt. Die Strukturargumente stützen sich hier auf die Isotypie-Beziehung.

Strukturbeschreibung und Diskussion

Zellmetrik und gleiche Raumgruppe (*P*4₂/nmm) weisen **1**–**4** als strukturell eng verwandt aus. Da die Struktur der Antimon-Komplexe **1** und **2** eine durch Fehlordnung komplizierte Variante der ansonsten weitgehend ähnlichen Struktur der Wismut-Komplexe darstellt, werden zunächst die Wismut-Komplexe **3** und **4** beschrieben.

Die Kristallstruktur von Cl₃Bi·C₆Me₆·BiCl₃ (**3**) (Tab. 2, 3) wird aus cyclischen Tetrameren Bi₄Cl₁₂ mit kristallographischer *D*_{2d}(42m)-Symmetrie aufgebaut. Die Bi-Atome bilden dabei ein flaches Bisphenoid, dessen Kanten durch je ein Cl-Atom (Cl13) symmetrisch überbrückt sind, was zu einem Quadrat von Chloratomen führt. Entsprechend der Lage der Atome auf den Symmetrieelementen²⁶⁾ ist die Figur aus

den vier Cl-Atomen Cl13 eben, jene der vier Bi-Atome leicht gewellt, mit den Bi-Atomen jeweils 0.33 Å oberhalb bzw. unterhalb der Ebene der Cl13-Atome (Abb. 1). Die übrigen Cl-Atome (Cl1, Cl2) sind paarweise an die Bi-Atome gebunden, die somit insgesamt in erster Koordinationssphäre vier Halogenatome (Cl1, Cl2, Cl3, Cl3') als nächste Nachbarn besitzen (Abb. 1). Dazu können in größerer Entfernung zwei

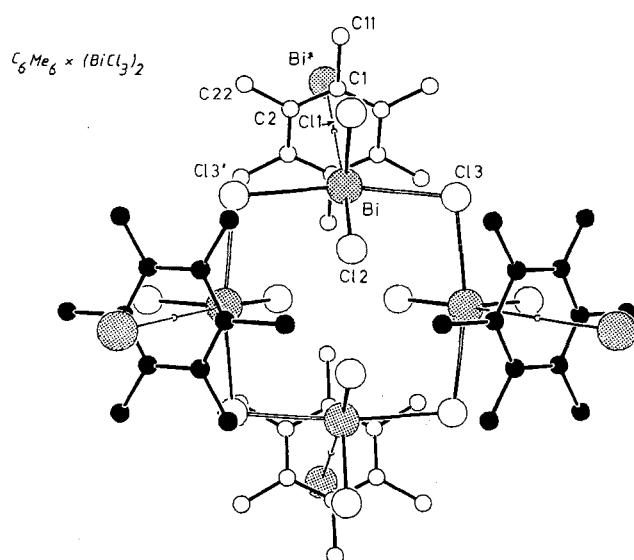


Abb. 1. Struktur des Bi₄Cl₁₂(C₆Me₆)₄-Tetrameren von **3** im Kristall. Die Bi*-Atome gehören zu vier weiteren Tetrameren (ORTEP, Atome mit willkürlichen Radien, ohne H-Atome)

weitere Cl-Atome ($\text{Cl}2'$, $\text{Cl}2''$) gezählt werden, die (mit kürzeren Abständen) jeweils an die im Ring benachbarten Bi-Atome koordiniert sind (Abb. 2).

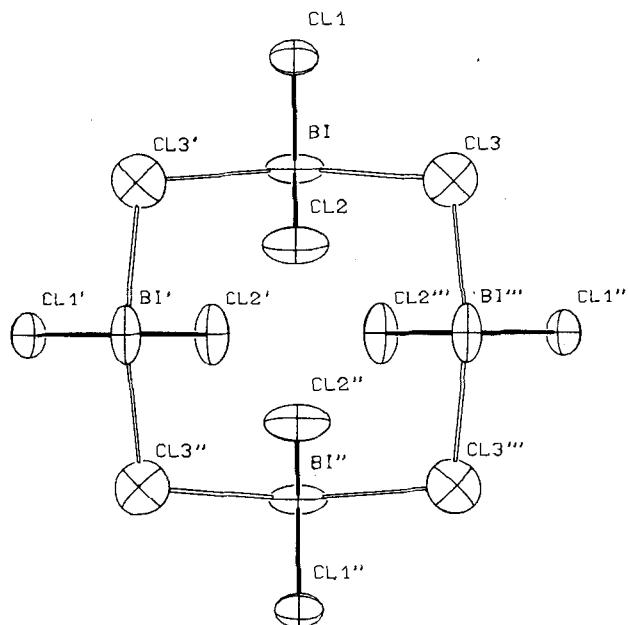


Abb. 2. $\text{Bi}_4\text{Cl}_{12}$ -Teilstruktur aus 3 (vgl. Abb. 1) (ORTEP, die Schwingungsellipsoide umschreiben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

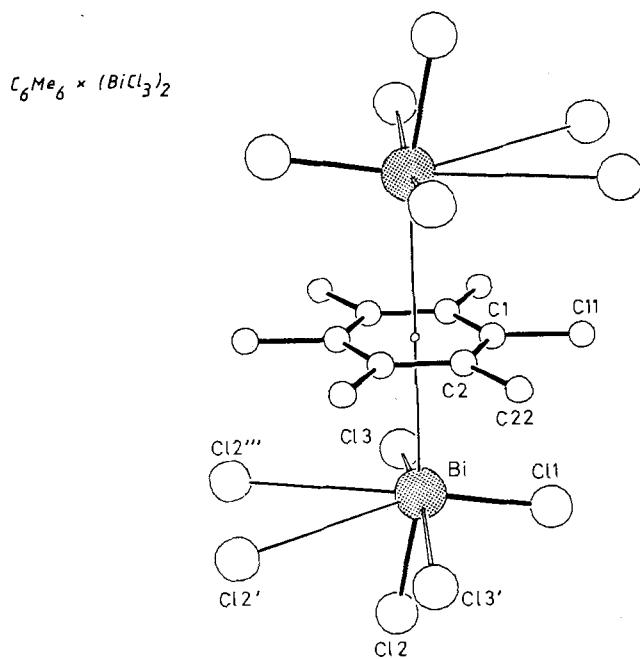


Abb. 3. Struktur der $\text{Cl}_3\text{Bi}\cdot\text{C}_6\text{Me}_6\cdot\text{BiCl}_3$ -Einheiten in 3 mit kristallographischer C_{2h} (2/m)-Symmetrie. Die Spiegelebene enthält die Atome C1, C11, Bi, Cl1 und Cl2, die $C_2(2)$ -Achse verläuft senkrecht dazu durch den Aren-Mittelpunkt und halbiert die C2-C2'-Bindung

Diese aus vier bzw. sechs Halogenen gebildete Umgebung der Bi-Atome wird ergänzt durch ein in sehr guter Näherung n^6 -gebundenes Molekül Hexamethylbenzol (vgl. Bi-C-Abstände in Tab. 2), das seinerseits von der Rückseite an ein

weiteres Bi-Atom eines benachbarten Tetrameren $\text{Bi}_4\text{Cl}_{12}$ koordiniert ist (Abb. 1). Die Baugruppen $\text{Cl}_3\text{Bi}\cdot\text{C}_6\text{Me}_6\cdot\text{BiCl}_3$ besitzen kristallographische $C_{2h}(2/m)$ -Symmetrie, so daß am

Tab. 2. Wichtige Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) in den Strukturen von 1, 2 und 3 (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern; D = Mittelpunkte der Aromaten)

	1 ($X = \text{Cl}$)	2 ($X = \text{Br}$)
Sb-X1	2.319(3)	2.481(3)
Sb-X2	2.359(3)	2.514(3)
Sb-X3	2.373(3)	2.528(5)
Sb-X3'	2.895(3)	2.990(3)
X3-Sb'	3.547(3)	3.778(3)
X3'-Sb'	3.028(3)	3.318(3)
Sb...X2'	3.675(3)	3.833(3)
Sb-D	3.15/3.13 ^a	3.24/3.21 ^a
Sb-C1	3.37(1)/3.51(1)	3.45(2)/3.60(1)
Sb-C2	3.28(1)/3.61(1)	3.36(1)/3.70(1)
	3.52(1)/3.38(1)	3.64(2)/3.43(1)
C1-C2	1.386(9)	1.42(2)
C2-C2'	1.42(2)	1.41(3)
C1-C11	1.56(2)	1.54(2)
C2-C22	1.51(1)	1.54(2)
X1-Sb-X2	92.6(1)	93.0(1)
X1-Sb-X3	92.9(1)	93.8(1)
X2-Sb-X3	91.6(2)	92.7(2)
X1-Sb-X3'	104.3(1)	103.6(1)
X2-Sb-X3'	89.5(1)	90.7(1)
X1'-Sb'-X3	86.9(1)	84.4(1)
X2'-Sb'-X3	75.0(1)	74.3(1)
X1'-Sb'-X3'	77.7(1)	76.7(1)
X2'-Sb'-X3'	76.9(1)	76.1(1)
Sb-X3-Sb'	98.1(1)	96.4(1)
Sb-X3'-Sb'	100.0(1)	98.3(1)
3		
Bi-C11	2.404(8)	C11-Bi-C12 91.2(2)
Bi-C12	2.438(8)	C11-Bi-C13 90.0(1)
Bi-C13	2.887(6)	C12-Bi-C13 81.8(1)
Bi...C12'	3.716(6)	Bi-C13-Bi' 100.5(3)
Bi-D	3.07/3.06 ^a	
Bi-C1	3.30(3)/3.41(3)	
Bi-C2	3.34(2)/3.41(3)	
C1-C2	1.38(2)	
C2-C2'	1.42(3)	
C1-C11	1.59(4)	
C2-C22	1.46(2)	

^a Der zweite Wert gibt jeweils den Abstand der Zentralatome zur besten Ebene des Arens an.

Tab. 3. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturfaktoren für **1**, **2** und **3** ($U_{eq} = (U_1 U_2 U_3)^{1/3}$, wobei U_i die Eigenwerte der U_{ij} -Matrix sind)

Komplexe 1

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	U(eq.)
SB	0.5916(1)	-0.5548(1)	0.2703(1)	0.035
CL1	0.4700(2)	-0.4700(2)	0.1608(3)	0.058
CL2	0.6569(2)	-0.6569(2)	0.1257(3)	0.056
CL3	0.7220(4)	-0.4235(4)	0.2415(6)	0.059
C1	0.4317(6)	-0.4317(6)	0.4475(8)	0.033
C11	0.3553(6)	-0.3553(6)	0.3880(11)	0.052
C2	0.5329(6)	-0.3980(6)	0.4722(6)	0.033
C22	0.5707(10)	-0.2885(6)	0.4443(10)	0.061

Komplexe 2

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	U(eq.)
SB	0.5901(1)	-0.5466(1)	0.2728(1)	0.045
BR1	0.4583(1)	-0.4583(1)	0.1658(2)	0.071
BR2	0.6540(1)	-0.6540(1)	0.1250(2)	0.068
BR3	0.7253(4)	-0.4089(3)	0.2435(6)	0.069
C1	0.4317(11)	-0.4317(11)	0.4521(13)	0.044
C11	0.3548(12)	-0.3548(12)	0.4038(17)	0.064
C2	0.5328(11)	-0.3978(10)	0.4763(9)	0.048
C22	0.5663(13)	-0.2878(10)	0.4473(12)	0.056

Komplexe 3

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	U(eq.)
BI	0.5757(1)	-0.5757(1)	0.2765(1)	0.034
CL1	0.4678(1)	-0.4678(4)	0.1593(6)	0.049
CL2	0.6602(5)	-0.6602(5)	0.1207(6)	0.050
CL3	0.4293(8)	-0.7500	0.2500	0.078
C1	0.4330(15)	-0.4330(15)	0.4470(21)	0.030
C11	0.3552(16)	-0.3552(16)	0.3842(26)	0.047
C2	0.5337(13)	-0.3967(12)	0.4722(16)	0.027
C22	0.5665(18)	-0.2891(16)	0.4429(20)	0.062

Hexamethylbenzol eine äquidistante, inverse Sandwich-Struktur verwirklicht ist. Der Winkel der Geraden Bi—D (= berechneter Mittelpunkt des Arens) mit der Ebenennormalen des Hexamethylbenzols beträgt lediglich 2.6° (Abb. 3). Diese doppelte Bi—Aren—Bi-Koordination stellt die einzige Verknüpfung zwischen den $\text{Bi}_4\text{Cl}_{12}$ -Einheiten dar. Da die genannte Koordination am Ring abwechselnd nach oben und nach unten erfolgt (Abb. 1), und jedes Tetramer durch mit vier weiteren Tetrameren verknüpft wird, kommt es zu einer räumlichen Vernetzung im Sinne eines metallorganischen Koordinationspolymeren.

Die Struktur von **3** weist einige Besonderheiten auf. So ist die η^6 -Koordination der Aromaten an Bi bisher ohne Beispiel^{18,19)} und um so bemerkenswerter, als die zahlreichen Aromatenkomplexe von Antimontrihalogeniden z.T. deutlich niedrigere Haptizitäten aufweisen^{16–17)}. Der Abstand Bi—Aren von 3.07 Å stellt einen ersten Richtwert für die Aromatenkoordination an Bi dar.

Bemerkenswert ist ferner die symmetrische Verknüpfung der Bi-Zentren durch Halogenatome²⁷⁾. Da die anisotrope Verfeinerung für Bi und Cl3 relativ große Schwingungselipsoide ergab — mit Vorzugsrichtung entlang der Verbindungsgeraden Cl3—Bi—Cl3' für Bi (Abb. 2) — und damit eine mögliche Fehlordnung um die kristallographischen Symmetrieelemente andeutete, wurden auch verschiedene Fehlordnungsmodelle verfeinert (vgl. Experimentalteil). Da deren Ergebnisse jedoch nicht signifikant verschieden waren, geben wir dem beschriebenen Strukturmodell den Vorzug. Die geschilderte Überprüfung war schon deshalb erforderlich, weil bei den nachfolgend zu besprechenden Antimon-Analoga das fehlgeordnete Modell (mit asymmetrischen Halogenbrücken) tatsächlich eine bessere Anpassung an die Meßdaten ermöglicht.

Obwohl die Verfeinerung des BiBr_3 -Komplexes **4** nicht zu befriedigenden Ergebnissen führte (vgl. Experimentalteil), stimmt diese Verbindung doch in ihren wesentlichen strukturellen Parametern mit **3** überein.

Trotz großer Ähnlichkeiten mit den Bi-Komplexen **3** und **4** werden die Strukturen der Sb-Komplexe **1** und **2** durch die angedeuteten Fehlordnungen kompliziert. Abb. 4 zeigt das Schweratomgerüst von **1**. Die 50:50-Fehlordnung der Sb-Atome um die kristallographische Spiegelebene bzw. von Cl3 um die zweizählige Achse ist aus dieser Darstellung unmittelbar ersichtlich. Von der Vielzahl der denkbaren, mit den Splittlagen der Atome in Einklang stehenden Einzelstrukturen sei im folgenden nur auf die beiden eingegangen, die bei Erhaltung der zentralen vierzähligen Symmetrie re-

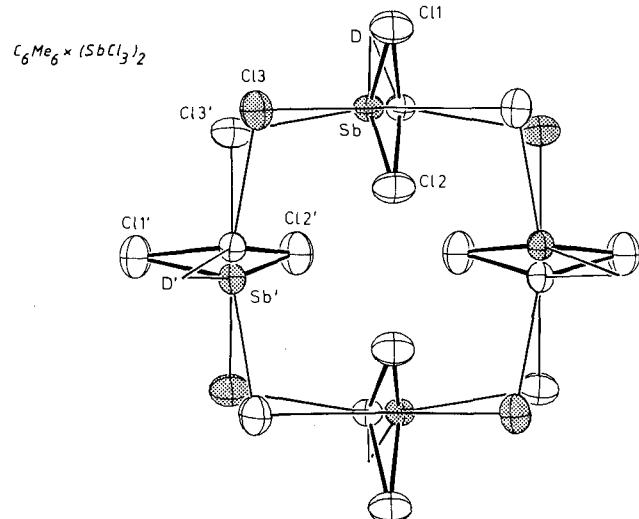


Abb. 4. Schweratomlagen im Kristall von **1**. Die Atome Sb und Cl3 sind fehlgeordnet; beide Alternativen sind eingezeichnet (siehe Text bezüglich der Einzelheiten; D = Mittelpunkt der Aren-Ringe. ORTEP, 50%)

sultieren. Ihre wichtigsten Strukturparameter sind in Tab. 2 zusammengefaßt. In Abb. 4 sind vier solche Sb-Lagen durch Punktierung hervorgehoben. Je nachdem, mit welchem der beiden X₃-Atome (X = Cl, Br) sie verknüpft werden, resultieren für **1** oder **2** verschiedene Strukturen. Bei einer (punktierter X₃-Lagen) treten drei annähernd *gleich lange* Sb—X₃-Abstände auf, die mit einem sehr langen verbrückenden X₃—Sb'-Abstand kontrastieren. Bei der anderen resultiert eine X₃-Verbrückung mit angeglichenen Sb—X₃-Bindungen (Sb—X₃', X₃'—Sb'). Es muß betont werden, daß bei beiden Modellen plausible Winkel an den Sb-Atomen und verbrückenden Halogenen auftreten (Tab. 2). Besonders durch die Arbeiten von Mootz et al.¹⁷⁾ ist von einer Vielzahl von Aren-SbX₃-Komplexen bekannt, daß trotz des Auftretens von Halogenbrücken die Sb—X-Bindungslängen *nicht* nennenswert aufgeweitet werden, so daß die erste Variante (punktierter Atome in Abb. 4) am plausibelsten erscheint. Abb. 5 zeigt das sich dabei ergebende Tetramere. — Es wird eine annähernde Koplanarität der Ebene Sb, Cl1, Cl3 mit der Aromatenebene gefunden, die auch bei anderen SbX₃-Aren-Komplexen auftritt^{16,17)}.

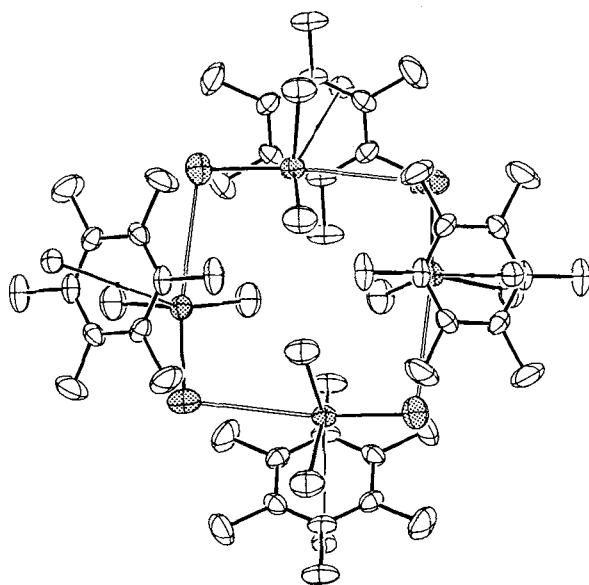


Abb. 5. Sb₄Cl₁₂(C₆Me₆)₄-Tetramere in **1** (vgl. Text; ORTEP, 50%). Die Struktur des SbBr₃-Komplexes ist praktisch identisch

Die Fehlordnung der Sb-Atome hat bedeutende Konsequenzen für die Aren-Komplexbildung. So ist in **1** und **2** die Abweichung von der idealen η^6 -Koordination deutlich größer als in **3**, was z. B. aus den größeren Unterschieden in den Sb—C-Abständen hervorgeht (Tab. 2). Die Geraden Sb—D schließen nun mit den Normalen auf den Ringebenen Winkel von 7.0° (**1**) bzw. 7.8° (**2**) ein. In **1** beträgt der Abstand der Schnittpunkte der Lote von den Sb-Atomen auf die Ringebene mit dieser Ebene 0.85 Å (Abb. 6). Es muß jedoch hervorgehoben werden, daß diese Abweichung von der zentralen Koordination weitaus geringer ist als in zahlreichen anderen SbX₃-Aren-Komplexen^{16–17)} (vgl. besonders *p*-Xylol · 2 SbCl₃^{16b)}). Ähnlich kleine Abweichungen werden da-

gegen auch bei C₆H₆ · 2 SbCl₃^{17d)} und bei dem von uns untersuchten 1:1-Mesitylen-Komplex mit SbBr₃²⁴⁾ beobachtet. Als Ursachen für die Sb-Fehlordnung in **1** und **2** dürften vermutlich die größere Bindungsenergie und geringere Polarität der Sb-Halogen-Bindungen, verglichen mit den Bi—Halogen-Bindungen, in Frage kommen. Argumente mit Begriffen wie höherem kovalentem Charakter und geringerem Inert-Paar-Effekt beim Antimon zielen in die gleiche Richtung. Die energetischen Unterschiede der verschiedenen Aren-Haptizitäten sind dagegen sicherlich wesentlich geringer, zumal die Sb—C-Abstände nicht allzu weit vom Bereich der van-der-Waals-Abstände entfernt sind.

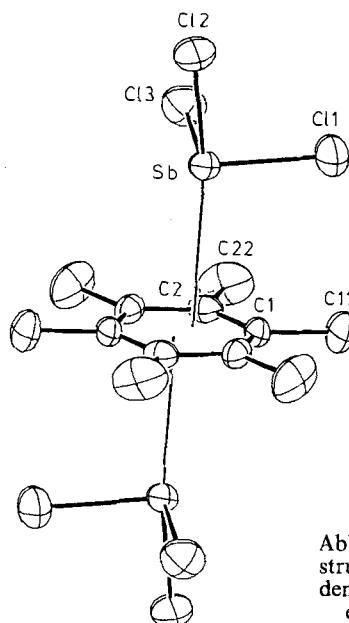
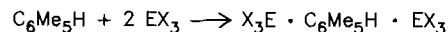


Abb. 6. Cl₃Sb·C₆Me₆·SbCl₃-Teilstruktur in **1**; es sind die Lote von den Sb-Atomen auf die Ringebene eingezeichnet (ORTEP, 50%)

Pentamethylbenzol-Komplexe

Um den Einfluß der Symmetrierniedrigung des Substituentenmusters am Aren auf die Komplexbildung zu erkennen, wurden auch einige Versuche mit *Pentamethylbenzol* ausgeführt.



	5	6
EX ₃	SbCl ₃	SbBr ₃

Die präparativen Ergebnisse entsprachen völlig denen mit Hexamethylbenzol, und überraschend waren auch die Ergebnisse der röntgenographischen Bestimmung von Zellmetrik und Raumgruppe nahezu übereinstimmend (vgl. Experimentalteil). Daraus ist zu schließen, daß hier die Arene bei gleichem Bauprinzip in ihrer Lage bezüglich der fehlenden sechsten Methylgruppe statistisch fehlgeordnet sind. Auf eine detaillierte Strukturlösung wurde daraufhin verzichtet.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm) und vom Fonds der Chemischen Industrie. J. M. W. dankt der Royal Society für ein Postdoktoranden-Stipendium.

Experimenteller Teil

Allgemeines: Alle Arbeiten wurden zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt. Die verwendete Röntgenausrüstung ist in der Beschreibung der Strukturlösung erwähnt.

(*Hexamethylbenzol*)bis1): 0.39 g destilliertes SbCl₃ (1.7 mmol) werden zusammen mit 0.14 g C₆Me₆ (0.86 mmol) in 5 ml Benzol gelöst. Die zu Beginn auftretende Violettfärbung verschwindet beim Erwärmen zum Sieden. Bei langsamem Abkühlen der klaren farblosen Lösung bilden sich große, farblose, klare Kristalle vom Schmp. 185°C. Ausb. 0.51 g (96%).

C₁₂H₁₈Cl₆Sb₂ (618.5) Ber. C 23.30 H 2.93 Cl 34.39 Sb 39.37
Gef. C 23.33 H 3.01 Cl 34.59 Sb 39.70

(*Hexamethylbenzol*)bis2): Wie für **1** beschrieben, erhält man aus 0.67 g SbBr₃ (1.85 mmol) und 0.15 g C₆Me₆ (0.92 mmol) farblose Kristalle des Produkts vom Schmp. 145°C. Ausb. 0.75 g (92%).

C₁₂H₁₈Br₆Sb₂ (885.2) Ber. C 16.28 H 2.05
Gef. C 16.27 H 1.95

(*Hexamethylbenzol*)bis3): Wie für **1** beschrieben, erhält man aus 0.25 g BiCl₃ (0.79 mmol) und 0.07 g C₆Me₆ (0.43 mmol) in 50 ml Toluol hellgelbe, klare Kristalle des Produkts. Die im Hochvak. getrockneten Kristalle schmelzen bei 212–215°C (Zers.). Ausb. 0.31 g (97%).

C₁₂H₁₈Bi₂Cl₆ (792.9) Ber. C 18.18 H 2.29
Gef. C 18.11 H 2.18

(*Hexamethylbenzol*)bis4): Wie oben beschrieben, erhält man mit 0.43 g (0.95 mmol) BiBr₃ und 0.08 g (0.47 mmol) C₆Me₆, gelöst in 50 ml Toluol, beim Abkühlen ein gelbes kristallines Produkt vom Schmp. 162°C (Zers.). Ausb. 0.48 g (95%).

C₁₂H₁₈Bi₂Br₆ (1059.7) Ber. C 13.60 H 1.71
Gef. C 13.23 H 1.67

(*Pentamethylbenzol*)bis5): Analog zum Verfahren für **1** bis **4** erhält man aus 0.68 g (2.98 mmol) über Zinkpulver destilliertem, reinem SbCl₃ und 0.22 g (1.49 mmol) Pentamethylbenzol (aus Toluol mehrfach umkristallisiert) klare farblose Kristalle vom Schmp. 144°C (aus Toluol). Ausb. 0.77 g (86%).

Röntgendiffraktionsdaten: *a* = 12.570(2), *b* = 12.570(2), *c* = 12.454(2) Å, tetragonal, Raumgruppe P4₂/nmm, *Z* = 4, *V* = 1967.79 Å³.

C₁₁H₁₆Cl₆Sb₂ (604.5) Ber. C 21.86 H 2.67 Cl 35.19
Gef. C 21.97 H 2.81 Cl 35.32

(*Pentamethylbenzol*)bis6): Die Darstellung erfolgt wie oben beschrieben. 0.83 g (2.3 mmol) SbBr₃ (frisch destilliert) werden mit 0.17 g Pentamethylbenzol in 30 ml Toluol gelöst. Auffällig ist eine zunächst auftretende Orangefärbung, die bei Siedetemp. verschwindet. Das farblose, feinkristalline Produkt schmilzt bei 105°C. Ausb. 0.89 g (89%).

C₁₁H₁₆Br₆Sb₂ (871.2) Ber. C 15.17 H 1.85
Gef. C 15.61 H 1.91

Röntgenstrukturanalysen der Komplexe **1** bis **4**: Einkristalle aus Benzol (**1**, **2**) bzw. Toluol (**3**, **4**) wurden unter Argon bei Trocken-eistemperatur in Glaskapillaren eingeschmolzen. Diffraktometermessungen und Präzessionsaufnahmen deuten tetragonale Zellmetrik mit Laue-Symmetrie 4/mmm für alle vier Verbindungen an. Aufgrund der Systematischen Auslösungen kam nur P4₂/nmm (Nr. 134) als Raumgruppe in Frage. Genaue Zellkonstanten wurden nach der Methode der Kleinsten Quadrate an den Setzwinkeln von 25 hochindizierten Reflexen aus verschiedenen Bereichen des rezi-

proken Raums bestimmt, die vorher auf dem Diffraktometer zentriert worden waren. Tab. 1 enthält die Zellkonstanten sowie eine Zusammenfassung der wichtigsten Angaben zur Datensammlung, -reduktion und Strukturverfeinerung. Weitere Einzelheiten zur Methodik finden sich in Lit.²⁸⁾.

Die integrierten Intensitäten der Reflexe wurden auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer gemessen und für Lp-Effekte, Meßinstabilitäten, Strahlungsschäden und Absorption korrigiert. Für letztere wurde eine empirische Korrektur, basierend auf Scans in 10°-Schritten um die Beugungsvektoren von ausgewählten Reflexen nahe $\chi = 90^\circ$, angewandt. Die Struktur von **3** wurde durch Patterson-Methoden gelöst. Die Schweratomlagen von **3** dienten auch als Startpunkt der Verfeinerung von **1**, **2** und **4**. Die Verfeinerung der Struktur **4** ergab stark verzerrte C–C-Abstände des Hexamethylbenzols, deren Ursache vermutlich in Mängeln des Datensatzes aufgrund einer unzureichenden Absorptionskorrektur zu suchen ist. Die Verfeinerung wurde daher nicht weiter verfolgt.

Bei den Sb-Komplexen **1** und **2** ergab die anisotrope Verfeinerung der Atome Sb und X₃ (X = Cl, Br) deutliche Anzeichen für eine Fehlordnung dieser Atome um die Symmetrieelemente (Sb, Position *m*, Punktsymmetrie *m*; X₃, Position *i*, Punktsymmetrie 2). Sie wurden daher ohne Fixierung auf die Symmetrieelemente als Split-Modell (50:50) verfeinert. Da eine ähnliche Fehlordnung auch bei Komplex **3** durch vergrößerte thermische Ellipsoide angedeutet wird, wurden entsprechende Fehlordnungsmodelle auch hier verfeinert. Es ergaben sich jedoch keine signifikanten Unterschiede in den *R*-Werten und kein konvergentes Verfeinerungsverhalten, so daß eine definierte Aussage über eine mögliche Fehlordnung nicht getroffen werden kann. **1** und **2** wurden mit anisotropen thermischen Parametern verfeinert, bei **3** lediglich die Bi- und Cl-Atome. Bei **1** wurden außerdem die H-Atome (2 gefunden, 4 berechnet) konstant in die Strukturfaktorenberechnung miteinbezogen, bei **2** und **3** wurden sie vernachlässigt. Die minimierte Funktion bei den Verfeinerungen war $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$ (SHELX-76²⁹⁾). Tab. 3 enthält die Atomkoordinaten und äquivalente isotrope thermischen Parameter. Vollständige Parameter- und Strukturfaktorenlisten wurden hinterlegt³⁰⁾.

CAS-Registry-Nummern

1: 59652-04-9 / 2: 110296-09-8 / 3: 103349-18-4 / 4: 110296-10-1 / 5: 57540-13-3 / 6: 110296-11-2

- ¹⁾ H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **97** (1985) 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 889.
- ²⁾ H. Schmidbaur, U. Thewalt, T. Zafiropoulos, *Organometallics* **2** (1983) 1550; *Chem. Ber.* **117** (1984) 3381; *Angew. Chem.* **96** (1984) 60; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 76.
- ³⁾ U. Thewalt, T. Zafiropoulos, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 1642.
- ⁴⁾ M. Usón-Finkenzeller, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 346.
- ⁵⁾ H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, *Organometallics* **5** (1986) 1647; *Helv. Chim. Acta* **69** (1986) 1742.
- ⁶⁾ H. Schmidbaur, T. Zafiropoulos, W. Bublak, P. Burkert, F. H. Köhler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 315.
- ⁷⁾ J. Ebenhöch, G. Müller, J. Riede, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **96** (1984) 367; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 386.
- ⁸⁾ H. Schmidbaur, W. Bublak, J. Riede, G. Müller, *Angew. Chem.* **97** (1985) 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 395.
- ⁹⁾ J. Beck, J. Strähle, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 1381.
- ¹⁰⁾ S. H. Strauss, M. D. Noriot, O. P. Anderson, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 3850.
- ¹¹⁾ M. S. Weininger, P. F. Rodesiler, A. G. Gash, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 2135.
- ¹²⁾ M. S. Weininger, P. F. Rodesiler, E. L. Amma, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 751.

- ¹³⁾ J. F. Lefferts, M. B. Hossain, K. C. Molloy, D. van der Helm, J. J. Zuckerman, *Angew. Chem.* **92** (1980) 326; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 309.
- ¹⁴⁾ A. G. Gash, P. F. Rodesiler, E. L. Amma, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 2429.
- ¹⁵⁾ W. Smith, *J. Chem. Soc.* **35** (1879) 309; W. Smith, G. W. Davis, *ibid.* **41** (1882) 411; B. N. Menshutkin, *Zh. Russ. Fiz. Khim. Ova.* **43** (1911) 1298 und 1786; G. Peyronel, S. Buffagni, I. M. Vezzosi, *Gazz. Chim. Ital.* **98** (1968) 147; G. Bombieri, G. Peyronel, I. M. Vezzosi, *Inorg. Chim. Acta* **6** (1972) 349.
- ¹⁶⁾ ^{16a)} A. Demaldé, A. Mangia, N. Nardelli, G. Pelizzi, M. E. Vidoni Tani, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **28** (1972) 147. — ^{16b)} R. Hulme, D. J. E. McMullen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 802. — ^{16c)} R. Hulme, J. T. Szymanski, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **25** (1969) 753.
- ¹⁷⁾ ^{17a)} A. Lipka, D. Mootz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **440** (1978) 217. — ^{17b)} A. Lipka, D. Mootz, *Z. Naturforsch., Teil B*, **37** (1982) 695. — ^{17c)} D. Mootz, V. Händler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **521** (1985) 122. — ^{17d)} D. Mootz, V. Händler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **533** (1986) 23. — ^{17e)} A. Lipka, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **35** (1979) 3020. — ^{17f)} A. Lipka, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **440** (1978) 224.
- ¹⁸⁾ A. Schier, J. M. Wallis, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **98** (1986) 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 757.
- ¹⁹⁾ W. Frank, J. Weber, E. Fuchs, *Angew. Chem.* **99** (1987) 68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 74.
- ²⁰⁾ H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, *Angew. Chem.* **99** (1987) 248; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 234.
- ²¹⁾ M. Cesare, U. Pedretti, A. Zazzetta, G. Lugli, W. Marconi, *Inorg. Chim. Acta* **5** (1971) 439.
- ²²⁾ F. A. Cotton, W. Schwotzer, *Organometallics* **4** (1985) 942; G. C. Campbell, F. A. Cotton, J. F. Haw, W. Schwotzer, *ibid.* **5** (1986) 274.
- ²³⁾ F. A. Cotton, W. Schwotzer, C. Q. Simpson II, *Angew. Chem.* **98** (1986) 652; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 656.
- ²⁴⁾ H. Schmidbaur, J. M. Wallis, R. Nowak, B. Huber, G. Müller, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1837, nachstehend.
- ²⁵⁾ H. Martin, F. Vohwinkel, *Chem. Ber.* **94** (1961) 2416; E. O. Fischer, F. Röhrscheid, *J. Organomet. Chem.* **6** (1966) 53; S. Pasynkiewicz, R. Giczyński, S. Dzierzgowski, *ibid.* **54** (1973) 203; U. Thewalt, F. Österle, *ibid.* **172** (1979) 317.
- ²⁶⁾ Die Atome Bi, Cl1, Cl2 liegen auf kristallographischen Spiegel-Ebenen (Positionen *m*), Cl3 auf den zweizähligen Achsen (Position *i*).
- ²⁷⁾ Die Abstände Bi—Cl1/Cl2 zu den nichtverbrückenden Cl-Atomen sind geringfügig kürzer als im unkomplexierten BiCl₃; vgl. A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry", 5. Aufl., Clarendon, Oxford 1984.
- ²⁸⁾ H. Schmidbaur, A. Schier, C. M. F. Frazão, G. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 976.
- ²⁹⁾ G. M. Sheldrick, SHELLX-76. Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, 1976.
- ³⁰⁾ Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2. Anforderungen sollten unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52495, der Autoren und des Zeitschriftenzitats erfolgen.

[140/87]