

Aromaten-Komplexe mit Halbsandwich-Struktur: Die 1:1-Komplexe des Mesitylens mit SbCl_3 , SbBr_3 , BiCl_3 und BiBr_3

Hubert Schmidbaur*, Julian M. Wallis, Reinhold Nowak, Brigitte Huber*) und Gerhard Müller*)

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

Eingegangen am 4. Mai 1987

1,3,5-Trimethylbenzol bildet mit SbCl_3 , SbBr_3 , BiCl_3 und BiBr_3 stabile 1:1-Komplexe der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3 \cdot \text{EX}_3$ (1–4). Nach den Röntgenstrukturanalysen von 2 und 3 ist in diesen Verbindungen im Sinne einer Halbsandwich-Struktur jedem Antimon- bzw. Wismut-Atom je ein Aren zugeordnet. Die Aromaten sind zwar jeweils am Metall in recht guter Näherung zentrisch gebunden, doch sind die Abweichungen von der strengen η^6 -Haptizität bei den Antimonverbindungen größer als bei den Wismutverbindungen. — Trotz weitgehender Ähnlichkeiten in Teilen der Kristallstruktur sind 2 und 3 nicht isostrukturell. Unterschiede bestehen bei der Verknüpfung der EX_3 -Einheiten über Halogenbrücken, die zur Ausbildung von zweidimensionalen Netzwerken $(\text{EX}_3)_n$ führt, welche oberhalb und unterhalb durch die Mesitylenmoleküle abgeschrmt sind. Bauprinzip bzw. Abfolge der Schichten sind bei 2 und 3 charakteristisch verschieden.

Das in jüngster Zeit wieder an Interesse gewinnende Gebiet der Aromatenkomplexe von p-Block-Elementen („Post-Transition Metals“) ist durch eine erstaunliche Vielfalt von Stöchiometrien und Strukturprinzipien gekennzeichnet^{1–3)}. In der 5. Hauptgruppe trifft dies insbesondere für Verbindungen des dreiwertigen Antimons zu, bei welchen das Sb-Atom in verschiedenen Haptizitäten auftritt und die aromatischen Kohlenwasserstoffe in recht unterschiedlichen Molverhältnissen zu binden vermag^{3–5)}. Demgegenüber zeigt Wismut bisher^{6,7)} eine eindeutige Präferenz für zentrische Bindung an Aromaten (η^6), und auch das einzige bisher strukturell charakterisierte Aren-Addukt des Arsens ist ein *hexahapto*-Komplex⁸⁾.

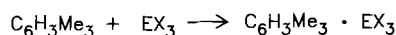
Um Gemeinsamkeiten und Abweichungen der Strukturprinzipien bei diesen noch nicht in Zusammenschau studierten Verbindungen aufzuklären, wurde nach Untersuchungen über die Hexamethylbenzol-Komplexe⁹⁾ nun die analoge Reihe der 1,3,5-Trimethylbenzol-Komplexe dargestellt und in ihrer Struktur aufgeklärt. Stöchiometrie und Konstitution der Komplexe des unsubstituierten Benzols wurden kürzlich von Mootz et al. erarbeitet³⁾. Damit ergibt sich die Möglichkeit, Arene mit unterschiedlichem Substitutionsgrad, also abgestuftem induktivem Effekt der Alkylgruppen und unterschiedlichem Raumbedarf sowie mit verschiedenen Symmetrie-Kriterien (D_{6h} bzw. D_{3h}), unmittelbar zu vergleichen. Eine der hier vorgestellten Wismutverbindungen war auch Gegenstand einer vorläufigen Mitteilung⁶⁾.

Arene Complexes with a Half-Sandwich Structure: The 1:1 Complexes of Mesitylene with SbCl_3 , SbBr_3 , BiCl_3 , and BiBr_3

1,3,5-Trimethylbenzene forms stable 1:1 complexes with SbCl_3 , SbBr_3 , BiCl_3 , and BiBr_3 of the stoichiometry $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3 \cdot \text{EX}_3$ (1–4). According to the results of X-ray structure analyses of compounds 2 and 3, one arene molecule is coordinated to each antimony or bismuth atom characterizing these adducts as half-sandwich species. To a good approximation the mesitylene molecules are centered over the metal atoms, but deviations from strict η^6 -hapticity are larger for antimony than for bismuth. — Despite some obvious analogies in many features of the structures, 2 and 3 are not isostructural. Differences appear with regard to the halogen bridging between the EX_3 moieties giving rise to the formation of two-dimensional networks $(\text{EX}_3)_n$ covered above and below by mesitylene molecules. The structural and sequential principles of the layers differ in a characteristic way for 2 and 3.

Darstellung und Eigenschaften der Komplexe

Zur Synthese der vier Addukte genügt es, die frisch gereinigte EX_3 -Verbindung in heißem Mesitylen zu lösen und die erhaltene Reaktionsmischung langsam bis zur Kristallisation der Produkte abzukühlen. Die Antimon-Komplexe fallen als farblose, feinkristalline Feststoffe an, die Wismut-Komplexe als gelbe grobkristalline Niederschläge.



	1	2	3	4
EX_3	SbCl_3	SbBr_3	BiCl_3	BiBr_3

Lösungen der Verbindungen in aromatischen Kohlenwasserstoffen zeigen NMR-Signale des Mesitylens mit gegenüber freiem Mesitylen kaum verschiedenen Parametern. Auf Zusatz von überschüssigem Mesitylen werden keine getrennten Signale für freies und gebundenes Mesitylen registriert. Die Bindung des Aromaten ist also verhältnismäßig locker, so daß es in Lösung zu einem raschen Austausch der Liganden kommt. Dieses Verhalten ist typisch für Aren-Komplexe der p-Block-Elemente mit schwachen Element-Aren-Wechselwirkungen^{1–3)}. In ähnlicher Weise sind auch die Unterschiede der IR-Absorptionen des Mesitylens in den Komplexen und des freien Mesitylens nur wenig verschieden. UV/VIS-Spektren wurden wegen der experimentellen Schwierigkeiten bisher noch nicht aufgenommen.

Um Unterschiede und Gemeinsamkeiten von Antimon- und Wismut-Komplexen kennenzulernen, wurden exempla-

*) Röntgenstrukturanalyse.

risch von 2 und 3 Röntgenstrukturanalysen durchgeführt (Tab. 1).

Tab. 1. Kristallstrukturdaten von $C_6H_3Me_3 \cdot SbBr_3$ (2) und $C_6H_3Me_3 \cdot BiCl_3$ (3)

	2	3
Kristalldimension [mm]	$0.20 \times 0.25 \times 0.40$	$0.18 \times 0.27 \times 0.40$
Formel	$C_9H_3Br_3Sb$	$C_9H_3BiCl_3$
M_r	481.66	435.54
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a [Å]	9.401(1)	8.716(2)
b [Å]	14.200(1)	14.150(3)
c [Å]	22.759(2)	21.740(5)
α [°]	109.27(1)	108.64(2)
β [°]	102.94(1)	101.24(2)
γ [°]	87.94(1)	88.88(1)
V [Å ³]	2792.8	2489.2
$D_{\text{ber.}}$ [g·cm ⁻³]	2.291	2.324
Z	8	8
$F(000)$ [e]	1776	1600
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ [cm ⁻¹]	104.6	147.3
T [°C]	22	-35
Strahlung	Mo-K α , $\lambda = 0.71069$ Å	Graphit-Monochromator
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD4	Syntex P2 ₁
Scan	$\theta - 2\theta$	ω
Scan-Breite [°, in ω]	$0.8 + 0.35 \tan \theta$	0.8
Scan-Geschw. [°/min]	1–10	0.9–29.3
hkl -Bereich	$+10, \pm 15, \pm 25$	$+9, \pm 15, \pm 23$
$(\sin \theta / \lambda)_{\text{max}}$ [Å ⁻¹]	0.597	0.538
Gemessene Reflexe	7755	6479
Unabhängige Reflexe	7734	6441
R_{int}	0.01	0.03
„Beobachtete“ Reflexe	3809	5044
$[I \geq 2\sigma(I)]$		
Relative Transmission	0.82–1.00	0.17–1.00
Verfeinerte Parameter	289	289
R^a	0.048	0.051
R_w^b	0.045	0.042
(shift/Fehler) _{max}	0.22	0.15
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min) [e/Å ³]	$+0.76/-0.68$	$0.67/-0.6$

^{a)} $R = \Sigma(\|F_o\| - \|F_c\|) / \Sigma\|F_o\|$. — ^{b)} $R_w = [\Sigma w(\|F_o\| - \|F_c\|)^2 / \Sigma w F_o^2]^{1/2}$, wo $w = 1/\sigma^2(F_o)$.

Strukturbeschreibung und Diskussion

Sowohl $C_6H_3Me_3 \cdot SbBr_3$ (2) als auch $C_6H_3Me_3 \cdot BiCl_3$ (3) kristallisieren triklin mit ähnlicher Zellmetrik. Trotz weitgehender Ähnlichkeit in Teilen der Kristallstrukturen sind sie jedoch nicht isostrukturell, worauf im folgenden im Detail eingegangen sei.

Beide Strukturen bestehen aus je vier kristallographisch unabhängigen $C_6H_3Me_3 \cdot EX_3$ -Einheiten. Je zwei EX_3 -Bausteine (E1/E3 bzw. E2/E4) sind durch ein kompliziertes Netz von verbrückenden Halogenkontakten zu zwei dimensionalen Koordinationspolymeren verknüpft. Die so gebildeten Schichten (EX_3)_n tragen an jedem Zentralatom E ein annähernd η^6 -koordiniertes Mesitylen-Molekül. Diese Arene sind jeweils praktisch koplanar über bzw. unter der (EX_3)_n-Schicht angeordnet (Abb. 1 und 2). Die resultierenden zwei kristallographisch unabhängigen [$(C_6H_3Me_3)EX_3$]_n-Schichten sind parallel übereinander gestapelt, wodurch die die (EX_3)_n-Schichten einhüllenden Mesitylenmoleküle zweier Schichten jeweils aufeinander zu liegen kommen. Senkrecht zu den Schichten kommt es zur Abfolge $EX_3(C_6H_3Me_3)$ -($C_6H_3Me_3$) EX_3 , entsprechend einer Abfolge von polaren und unpolaren (Doppel-)Schichten.

Wie aus den Abb. 1 und 2 unmittelbar hervorgeht, unterscheiden sich die E1/E3- und E2/E4-Schichten in der Art

ihrer Verknüpfung durch die Halogenbrücken und in der Anordnung der koordinierten Mesitylenmoleküle nur geringfügig, und auch zwischen den beiden Verbindungen 2 und 3 existieren weitgehende Ähnlichkeiten. Der hauptsächliche Unterschied besteht jedoch in der relativen Lage der Schichten zueinander. Dies wird klar, wenn man die individuelle Verknüpfung der einzelnen Sb- und Bi-Atome vergleicht. Bei den Atomen E1/E3 bestehen zwischen den Komplexen 2 und 3 praktisch keine Unterschiede (Abb. 1 und 2), bei den Atomen E2/E4 (der jeweils zweiten Schicht) ist die Art der Verknüpfung dagegen vertauscht. Da die Atombezeichnung so gewählt wurde, daß die Sb- und Bi-Atome mit

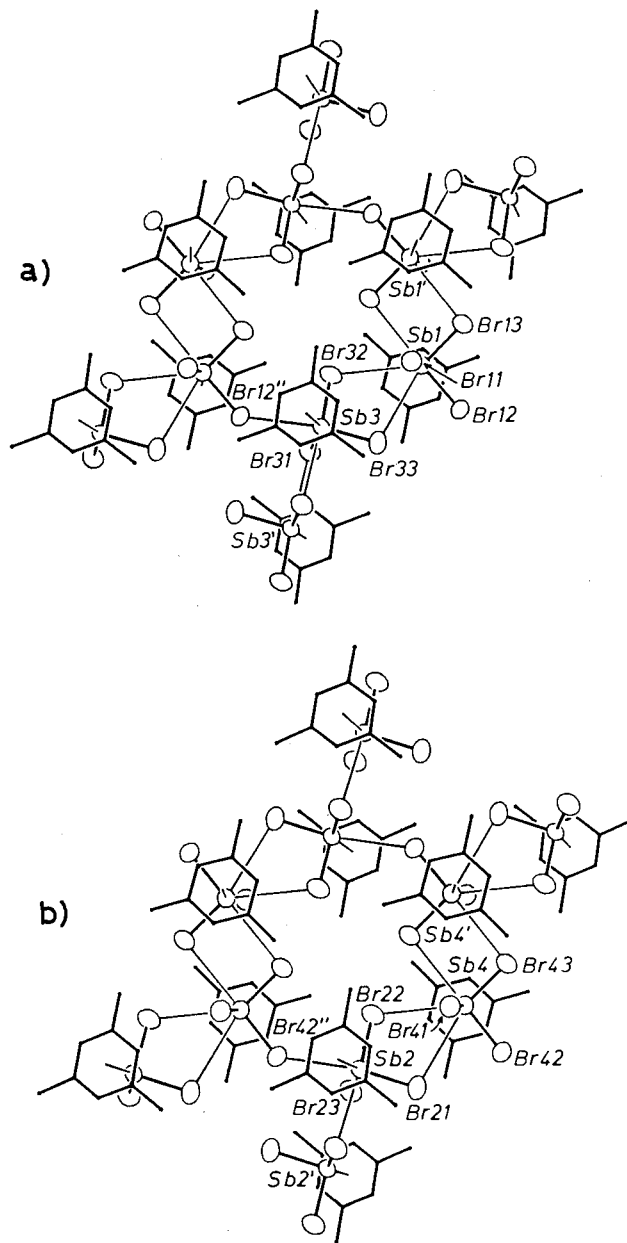


Abb. 1. Struktur der beiden kristallographisch unabhängigen $C_6H_3Me_3 \cdot SbBr_3$ -Schichten im Kristall von 2. Die langen intermolekularen Halogenbrücken sind als dünne Bindungsstriche eingezeichnet (ORTEP, thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die Schweratome). a) Sb1/Sb3-Schicht; b) Sb2/Sb4-Schicht

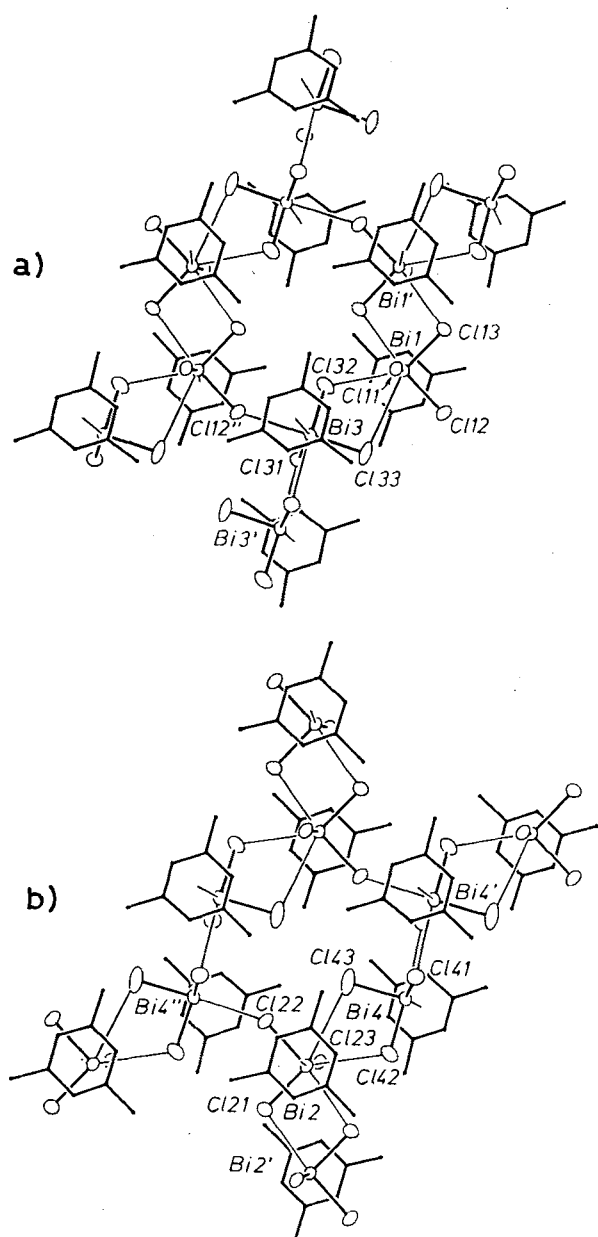


Abb. 2. Struktur der $C_6H_3Me_3 \cdot BiCl_3$ -Schichten im Kristall von **3** (vgl. Abb. 1). a) Bi1/Bi3-Schicht; b) Bi2/Bi4-Schicht

ähnlichen Koordinaten die gleiche Bezeichnung tragen, entspricht dies einer Verschiebung der zweiten Schicht (E2/E4) relativ zur ersten (E1/E3). Anders ausgedrückt, haben beim Wismut-Komplex **3** die ähnlich verknüpften Metallatome der zweiten Schicht relativ zu denen des Antimon-Komplexes ihre Plätze vertauscht. In Tab. 2 sind die jeweils gleich verknüpften Atome gegenübergestellt. Aus den Koordinatentabellen 3 und 4 geht außerdem die große Ähnlichkeit in den Lageparametern der Mesitylenmoleküle hervor.

Die EX_3 -Moleküle behalten in **2** und **3** trotz der zusätzlichen Halogenkontakte und der Arenkoordination die pyramidale Gestalt der „freien“ Moleküle weitgehend bei. Auch die Bindungslängen und -winkel unterscheiden sich nur unwesentlich¹⁰⁾. Dies wird verständlich, wenn man die Länge der zusätzlichen Halogenbrücken betrachtet (Tab. 2).

Tab. 2. Wichtige Abstände (Å) und Winkel (°) in den Strukturen von **2** und **3** mit Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern (**2**: E = Sb, X = Br; **3**: E = Bi, X = Cl)

2		3	
E1-X11	2.511(3)	E1-X11	2.465(5)
E1-X12	2.510(3)	E1-X12	2.489(4)
E12-X13	2.515(3)	E12-X13	2.483(5)
E3-X31	2.554(3)	E3-X31	2.524(5)
E3-X32	2.513(3)	E3-X32	2.508(5)
E3-X33	2.502(3)	E3-X33	2.455(5)
X12''-E3	3.510(3)	X12''-E3	3.275(5)
X13-E1'	3.694(3)	X13-E1'	3.302(7)
X31-E3'	3.566(3)	X31-E3'	3.180(6)
X32-E1	3.938(3)	X32-E1	3.368(6)
X33-E1	3.956(3)	X33-E1	4.050(7)
<hr/>			
E2-X21	2.504(3)	E4-X43	2.463(6)
E2-X22	2.515(3)	E4-X42	2.493(5)
E2-X23	2.549(3)	E4-X41	2.503(5)
E4-X41	2.512(3)	E2-X23	2.468(5)
E4-X42	2.502(3)	E2-X22	2.501(4)
E4-X43	2.514(3)	E2-X21	2.494(5)
X21-E4	4.042(3)	X43-E2	3.879(7)
X22-E4	3.899(3)	X42-E2	3.436(5)
X23-E2'	3.520(3)	X41-E4'	3.283(6)
X42''-E2	3.548(3)	X22-E4''	3.200(5)
X43-E4'	3.776(3)	X21-E2'	3.247(7)
<hr/>			
E1-D4	3.33/3.32 ^a	E1-D4	3.11/3.09 ^a
E2-D3	3.22/3.18 ^a	E2-D3	3.10/3.10 ^a
E3-D2	3.22/3.18 ^a	E3-D2	2.99/2.96 ^a
E4-D1	3.30/3.29 ^a	E4-D1	2.99/2.97 ^a
<hr/>			
X11-E1-X12	94.5(1)	X11-E1-X12	91.2(2)
X11-E1-X13	93.4(1)	X11-E1-X13	89.7(2)
X12-E1-X13	96.1(1)	X12-E1-X13	93.9(2)
X31-E3-X32	93.4(1)	X31-E3-X32	91.5(2)
X31-E3-X33	94.0(1)	X31-E3-X33	92.2(2)
X32-E3-X33	95.2(1)	X32-E3-X33	90.5(2)
<hr/>			
X21-E2-X22	95.4(1)	X43-E4-X42	89.7(2)
X21-E2-X23	94.0(1)	X43-E4-X41	92.2(2)
X22-E2-X23	93.4(1)	X42-E4-X41	92.5(2)
X41-E4-X42	95.0(1)	X23-E2-X22	90.5(2)
X41-E4-X43	92.9(1)	X23-E2-X21	90.4(2)
X42-E4-X43	96.5(1)	X22-E2-X21	93.3(2)

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

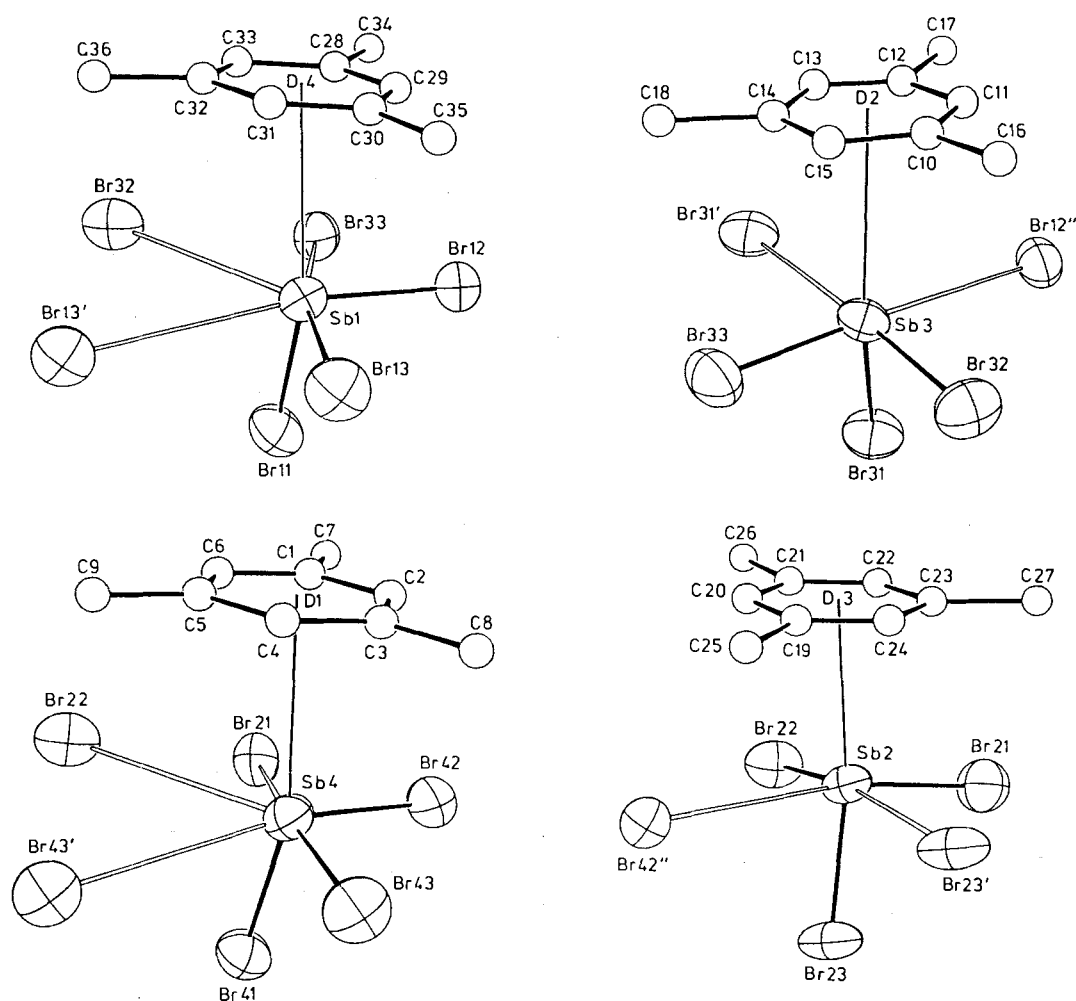


Abb. 3. Koordinationsgeometrien der Sb-Atome in **2** (ORTEP, Schweratome: thermische Ellipsoide 50%; helle Bindungsstriche zu den verbrückenden Halogenatomen)

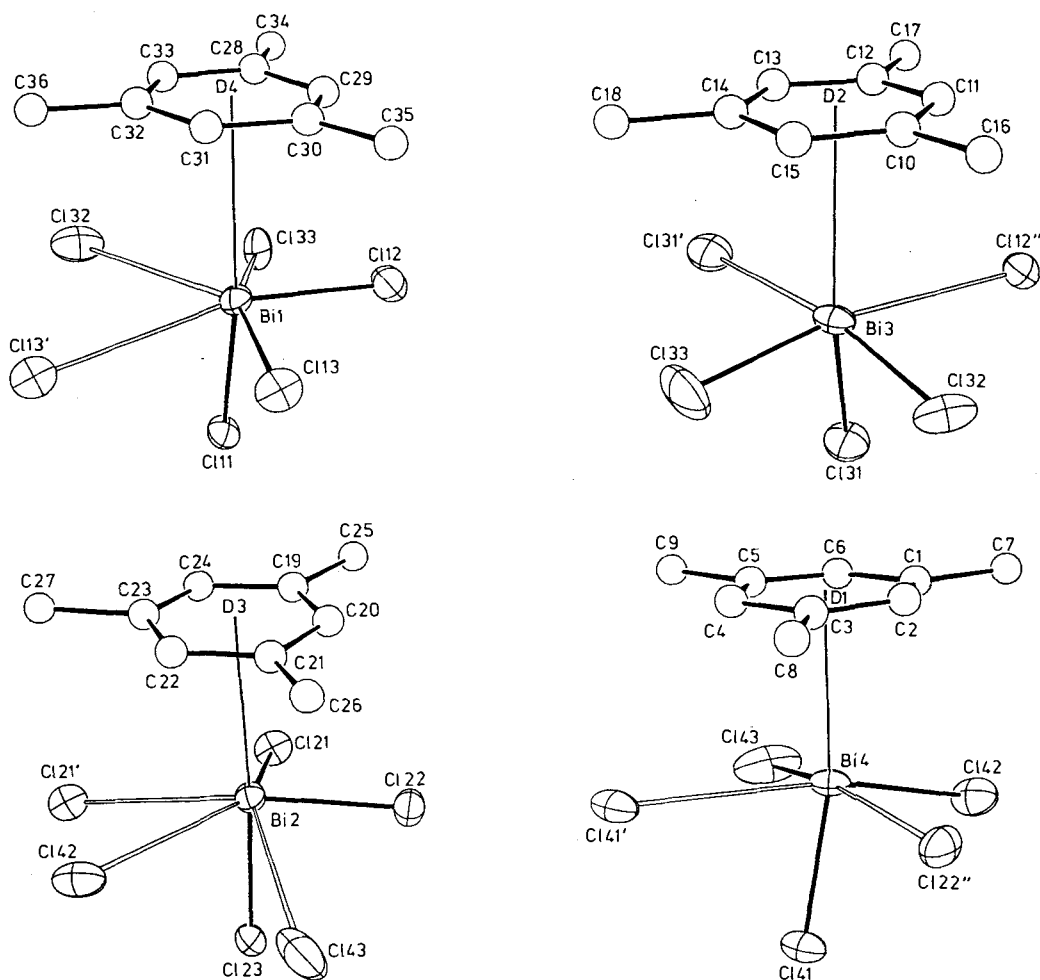
Sie sind mit 3.5–4.0 Å (**2**) bzw. 3.2–4.0 Å (**3**) außerordentlich lang und damit sicher als nur sehr schwach einzustufen. Die Koordinationszahlen der Antimon- und Wismut-Atome sind somit nur mit Vorbehalt als 5 oder 6 anzugeben. Die Arenkoordination bedeutet eine weitere Ausweitung dieser Zahlen, doch sind auch diese Kontakte bemerkenswert lang (Abb. 3 und 4). Auffallend ist, daß sowohl die Bi–Cl- als auch die Bi–Aren-Abstände jeweils kürzer sind als die Sb–Br- bzw. Sb–Aren-Abstände (Tab. 2), was angesichts der zugehörigen Atomradien alles andere als selbstverständlich ist. Diese Abstufung deutet sowohl eine stärkere Aren-Komplexbildung als auch eine stärkere Assoziation über Halogenbrücken beim Wismut an. Weiterhin ist erwähnenswert, daß die Aren-Ebenen in **2** und **3** annähernd koplanar mit je einer Ebene EX₂ sind, auf der dann die dritte E–X-Bindung senkrecht steht. Dieser Sachverhalt ist von zahlreichen anderen Aren-SbX₃-Addukten her bekannt^{3–5}.

Die in guter Näherung verwirklichte η^6 -Koordination der Arene an E folgt aus den Winkeln der Geraden E–D (D = berechneter Arenmittelpunkt) mit der Ebenennormalen der Arene, die bei **2** 5.0–9.4°, bei **3** 2.0–7.4° betragen. Dies

bestätigt die vorstehend beschriebenen Ergebnisse an den 1:2-Komplexen von EX₃ mit Hexamethylbenzol⁹), wo auch für die Antimon-Komplexe eine deutlichere Abweichung von der idealen η^6 -Koordination auftrat. Nichtsdestoweniger ist diese Abweichung bei **2** unter allen Sb-Aren-Addukten relativ gesehen am geringsten.

Damit existieren nunmehr von allen drei schweren Elementen der 5. Hauptgruppe des Periodensystems (As⁸, Sb^{3,9}, Bi^{6,7}) Aren-Komplexe mit zentrisch koordiniertem Aromaten. Mit diesem Ergebnis werden entsprechende Ansätze einer Systematik bei den Elementen der 3. und 4. Hauptgruppe ergänzt, so daß das Gebiet der Aromaten-Komplexe von Hauptgruppenelementen sich nunmehr lückenlos bis zu den Chalkogenen erstreckt, wo bisher noch keine Analogien entdeckt worden sind. Arbeiten an Se(IV)- und Te(IV)-Halogeniden sind im Gange.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie. J. M. W. dankt der Royal Society für ein Postdoktoranden-Stipendium. Herrn J. Riede danken wir für die sorgfältigen kristallographischen Messungen.

Abb. 4. Koordinationsgeometrien der Bi-Atome in **3** (vgl. Abb. 3)

Experimenteller Teil

Allgemeines: Die Experimente wurden zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von trockenem Reinstickstoff durchgeführt. Die Geräte und Reagenzien waren entsprechend vorbehandelt.

(1,3,5-Trimethylbenzol)trichloroantimon(III) (**1**): 0.41 g SbCl_3 (1.8 mmol) werden bei Siedetemperatur in 5 ml Mesitylen gelöst. Die entstehende farblose klare Lösung wird auf -25°C abgekühlt. Nach wenigen Stunden bilden sich kleine Kristallquader, von denen die Mutterlauge abgossen wird. Nach kurzzeitigem Trocknen i. Vak. Schmp. $40-41^\circ\text{C}$, nach längerem Lagern $45-60^\circ\text{C}$. Ausb. 0.52 g (83%).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{Sb}$ (348.3) Ber. C 31.04 H 3.47
Gef. C 31.86 H 3.38

(1,3,5-Trimethylbenzol)tribromoantimon(III) (**2**): 0.60 g SbBr_3 (1.7 mmol) werden bei Siedetemperatur in 5 ml Mesitylen gelöst. Die entstehende farblose klare Lösung wird auf -25°C abgekühlt. Nach wenigen Stunden bilden sich kleine farblose Kristalle, von denen die Mutterlauge abgossen wird. Nach kurzzeitigem Trocknen i. Vak. Schmp. $56-58^\circ\text{C}$. Die Substanz verwirrt beim Lagern auch unter Schutzgas. Ausb. 9.71 g (87%).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{Br}_3\text{Sb}$ (481.7) Ber. C 22.44 H 2.51
Gef. C 22.59 H 2.52

(1,3,5-Trimethylbenzol)trichlorobismut(III) (**3**): 0.25 g BiCl_3 (0.79 mmol) werden in 25 ml Mesitylen suspendiert und auf 60°C erwärmt. Filtration vom möglicherweise Ungelösten ergibt ein klares, farbloses Filtrat, aus dem beim Abkühlen 0.3 g des Produkts (92%) in Form hellgelber Kristalle ausfallen; nach kurzem Trocknen i. Vak. Schmp. 157°C (Zers.).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{BiCl}_3$ (435.5) Ber. C 24.82 H 2.78
Gef. C 24.66 H 2.69

(1,3,5-Trimethylbenzol)tribromobismut(III) (**4**): Aus 0.70 g BiBr_3 (1.6 mmol) wird mit überschüssigem Mesitylen in analoger Weise das Addukt **4** erhalten; gelbe Kristalle vom Schmp. 118°C . Ausb. 0.80 g (89%).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{BiBr}_3$ (568.9) Ber. C 19.00 H 2.13
Gef. C 19.17 H 2.11

Röntgenstrukturanalysen der Komplexe **2** und **3**

Geeignete Einkristalle von **2** und **3** (aus Benzol) wurden unter Argon bei Trockeneisttemperatur in Glaskapillaren eingeschmolzen. Diffraktometermessungen ergaben triklinische Zellsymmetrie. Reduzierte-Zellen-Berechnungen deuteten auf eine monokline, C-zentrierte Zelle hin, was jedoch durch die Laue-Symmetrie der entsprechend umindizierten Reflexe nicht bestätigt wurde. Tab. 1 enthält die Zellkonstanten sowie Angaben zu den Strukturbestimmungen. Weitere Einzelheiten der Datensammlung, -reduktion und Strukturverfeinerung sind beschrieben^{9,11)}.

Tab. 3. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturparameter (C-Atome: isotrope thermische Parameter) für Komplex 2 ($U_{eq} = (U_1 U_2 U_3)^{1/3}$, wobei U_i die Eigenwerte der U_{ij} -Matrix sind)

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	U(eq.)
SB1	1.0260(2)	0.3295(1)	0.4942(1)	0.054
BR11	1.0225(3)	0.4022(2)	0.6105(1)	0.069
BR12	1.2040(3)	0.1988(2)	0.5091(1)	0.064
BR13	1.2133(3)	0.4573(2)	0.5013(1)	0.074
SB2	0.4418(2)	0.8604(1)	0.0260(1)	0.051
BR21	0.1898(3)	0.9205(2)	0.0313(1)	0.080
BR22	0.3638(3)	0.6788(2)	-0.0268(1)	0.075
BR23	0.4350(3)	0.8879(2)	-0.0797(1)	0.070
SB3	0.5826(2)	0.1704(1)	0.5302(1)	0.049
BR31	0.4813(3)	0.0370(2)	0.4224(1)	0.067
BR32	0.6035(3)	0.3024(2)	0.4810(1)	0.072
BR33	0.8404(3)	0.1181(2)	0.5337(1)	0.075
SB4	-0.0395(2)	0.6617(1)	-0.0126(1)	0.054
BR41	0.0858(3)	0.7098(2)	0.1035(1)	0.066
BR42	0.7998(3)	0.8082(2)	0.0013(1)	0.066
BR43	-0.2185(3)	0.5430(2)	-0.0032(1)	0.074
C1	-0.0645(25)	0.7137(17)	-0.1610(10)	0.067
C2	-0.2102(23)	0.6909(17)	-0.1608(9)	0.064
C3	-0.2513(25)	0.5905(18)	-0.1673(10)	0.071
C4	-0.1438(26)	0.5153(18)	-0.1760(10)	0.079
C5	0.0035(26)	0.5390(18)	-0.1769(10)	0.072
C6	0.0436(24)	0.6395(18)	-0.1685(10)	0.071
C7	-0.0256(25)	0.8244(19)	-0.1507(11)	0.088
C8	-0.4084(26)	0.5626(18)	-0.1671(11)	0.088
C9	0.1135(27)	0.4590(20)	-0.1845(11)	0.095
C10	0.6009(23)	0.3762(16)	0.6629(9)	0.056
C11	0.4628(22)	0.3435(16)	0.6639(9)	0.054
C12	0.4499(24)	0.2560(17)	0.6786(9)	0.064
C13	0.5672(24)	0.2057(16)	0.6938(9)	0.063
C14	0.7045(26)	0.2372(18)	0.6914(10)	0.078
C15	0.7216(22)	0.3225(17)	0.6755(9)	0.060
C16	0.6142(21)	0.4708(16)	0.6480(9)	0.060
C17	0.2898(25)	0.2192(18)	0.6796(10)	0.083
C18	0.8483(26)	0.1762(19)	0.7099(11)	0.091
C19	0.7333(22)	0.9211(16)	0.1739(9)	0.057
C20	0.7033(20)	0.8157(15)	0.1548(8)	0.044
C21	0.5679(21)	0.7783(15)	0.1521(9)	0.050
C22	0.4594(21)	0.8460(16)	0.1688(9)	0.054
C23	0.4872(23)	0.9520(16)	0.1893(9)	0.060
C24	0.6307(22)	0.9877(15)	0.1917(9)	0.050
C25	0.8829(23)	0.9655(16)	0.1757(10)	0.069
C26	0.5337(21)	0.6668(16)	0.1347(9)	0.059
C27	0.3666(26)	1.0315(18)	0.2110(11)	0.090
C28	0.9116(25)	0.1245(17)	0.3488(10)	0.068
C29	1.0494(23)	0.1514(16)	0.3476(9)	0.060
C30	1.0837(25)	0.2392(17)	0.3369(10)	0.068
C31	0.9655(27)	0.2976(19)	0.3250(11)	0.089
C32	0.8145(27)	0.2730(19)	0.3256(10)	0.078
C33	0.7826(25)	0.1847(19)	0.3387(11)	0.082
C34	0.8852(25)	0.0263(18)	0.3607(11)	0.087
C35	1.2290(25)	0.2731(18)	0.3367(10)	0.083
C36	0.6908(30)	0.3435(22)	0.3146(13)	0.121

Tab. 4. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturparameter (C-Atome: isotrope thermische Parameter) für Komplex 3

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	U(eq.)
RI1	1.0116(1)	0.3342(1)	0.4856(1)	0.023
CL11	1.0157(6)	0.3970(3)	0.6056(2)	0.027
CL12	1.2145(6)	0.2130(4)	0.5009(2)	0.036
CL13	1.2060(6)	0.4691(3)	0.4995(2)	0.036
RI2	0.5178(1)	0.8449(1)	0.0073(1)	0.024
CL21	0.7024(6)	0.9686(3)	-0.0034(2)	0.036
CL22	0.7077(6)	0.7086(3)	-0.0103(2)	0.034
CL23	0.4108(6)	0.7934(3)	-0.1129(2)	0.030
RI3	0.5829(1)	0.1604(1)	0.5338(1)	0.024
CL31	0.4817(6)	0.0282(3)	0.4239(3)	0.038
CL32	0.6309(6)	0.2834(4)	0.4775(3)	0.041
CL33	0.8526(6)	0.1064(5)	0.5347(3)	0.050
RI4	0.0429(1)	0.6301(1)	-0.0373(1)	0.024
CL41	0.0488(6)	0.6079(4)	0.0728(2)	0.037
CL42	0.1338(6)	0.8091(4)	0.0144(3)	0.040
CL43	0.3167(6)	0.5832(5)	-0.0363(3)	0.050
C1	-0.0600(22)	0.7048(13)	-0.1661(9)	0.033
C2	-0.2114(20)	0.6733(12)	-0.1660(9)	0.025
C3	-0.2531(20)	0.5739(12)	-0.1776(8)	0.023
C4	-0.1325(23)	0.5018(13)	-0.1920(10)	0.034
C5	0.0158(21)	0.5323(12)	-0.1935(9)	0.027
C6	0.0555(21)	0.6318(12)	-0.1804(9)	0.027
C7	-0.0171(22)	0.8121(13)	-0.1543(9)	0.033
C8	-0.4102(22)	0.5418(13)	-0.1752(9)	0.035
C9	0.1354(24)	0.4520(13)	-0.2111(10)	0.043
C10	0.5913(21)	0.3618(12)	0.6552(9)	0.027
C11	0.4356(20)	0.3305(12)	0.6540(8)	0.024
C12	0.4126(21)	0.2449(12)	0.6716(9)	0.025
C13	0.5475(21)	0.1953(12)	0.6922(9)	0.026
C14	0.7002(21)	0.2267(12)	0.6942(9)	0.026
C15	0.7273(23)	0.3107(13)	0.6742(9)	0.036
C16	0.6145(20)	0.4559(12)	0.6370(9)	0.025
C17	0.2541(21)	0.2089(12)	0.6693(9)	0.031
C18	0.8529(23)	0.1714(13)	0.7152(10)	0.038
C19	0.7504(20)	0.9121(11)	0.1589(8)	0.021
C20	0.7059(24)	0.8116(13)	0.1492(10)	0.041
C21	0.5551(22)	0.7830(13)	0.1475(9)	0.032
C22	0.4420(23)	0.8586(13)	0.1592(10)	0.039
C23	0.4865(23)	0.9553(13)	0.1704(9)	0.034
C24	0.6320(23)	0.9878(13)	0.1688(10)	0.039
C25	0.9164(24)	0.9385(13)	0.1598(10)	0.043
C26	0.5056(23)	0.6790(13)	0.1398(10)	0.040
C27	0.3616(29)	1.0400(16)	0.1841(12)	0.065
C28	0.9052(23)	0.1341(13)	0.3371(9)	0.036
C29	1.0611(22)	0.1620(13)	0.3429(9)	0.032
C30	1.1047(21)	0.2526(12)	0.3375(9)	0.025
C31	0.9800(23)	0.3215(13)	0.3292(10)	0.037
C32	0.8245(23)	0.2942(13)	0.3244(9)	0.035
C33	0.7855(24)	0.2033(13)	0.3292(10)	0.041
C34	0.8547(23)	0.0357(13)	0.3449(9)	0.036
C35	1.2686(25)	0.2776(13)	0.3408(10)	0.048
C36	0.6998(25)	0.3679(13)	0.3141(11)	0.049

Die Meßdaten wurden für Lp- und Absorptionseffekte (empirisch) sowie für Instabilitäten bei der Datensammlung korrigiert. Die Strukturen wurden durch Direkte Methoden gelöst (2: SHELXS-86¹²⁾, 3: SHELX-76¹³⁾). Die Schweratome wurden mit anisotropen thermischen Parametern verfeinert, die C-Atome mit isotropen (SHELX-76). Auf die Berücksichtigung der H-Atome wurde verzichtet. Tab. 3 und 4 enthalten die Atomkoordinaten¹⁴⁾.

CAS-Registry-Nummern

1: 13049-05-3 / 2: 35075-49-1 / 3: 18796-88-8 / 4: 18796-86-6 / Mesitylen: 108-67-8

- ¹⁾ H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **97** (1985) 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 893.
- ²⁾ P. F. Rodesiler, E. L. Amma, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 2429; dort frühere Literatur.
- ³⁾ D. Mootz, V. Händler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **533** (1986) 23; dort weitere Literatur.

- ⁴⁾ G. Peyronel, S. Buffagni, I. M. Vezzosi, *Gazz. Chim. Ital.* **98** (1968) 147; dort weitere Literatur.
- ⁵⁾ R. Hulme, D. J. E. McMullen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 802.
- ⁶⁾ A. Schier, J. M. Wallis, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **98** (1986) 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 757.
- ⁷⁾ W. Frank, J. Weber, E. Fuchs, *Angew. Chem.* **99** (1987) 68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 74.
- ⁸⁾ H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, *Angew. Chem.* **99** (1987) 248; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 234.
- ⁹⁾ H. Schmidbaur, R. Nowak, A. Schier, J. M. Wallis, B. Huber, G. Müller, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1829, vorstehend.
- ¹⁰⁾ A. F. Wells, „*Structural Inorganic Chemistry*“, 5. Aufl., S. 879, Clarendon, Oxford 1984.
- ¹¹⁾ H. Schmidbaur, A. Schier, C. M. F. Frazão, G. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 976.
- ¹²⁾ G. M. Sheldrick, in „*Crystallographic Computing 3*“ (G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard, Hrsg.), S. 175, Oxford 1986.
- ¹³⁾ G. M. Sheldrick, SHELX-76, *Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge University, England, 1976.
- ¹⁴⁾ Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2. Anforderungen sollten unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52494, der Autoren und des Zeitschriftenzitats erfolgen.

[152/87]