Darstellung und Kristallstruktur von $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[2\text{-SnCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_{10}\text{H}_9]$

Preparation and Crystal Structure of $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[2\text{-SnCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_{10}\text{H}_9]$

C. Nachtigal, W. Preetz*

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität,
Olshausenstraße 40, D-24098 Kiel

Z. Naturforsch. **51 b**, 1061–1063 (1996); eingegangen am 28. Februar 1996

2-(Chlorodiphenyltin)-nonahydro-*closo*-decaborate(2-), Crystal Structure

By reaction of $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ with chlorotriphenyltin in acetonitrile at 70°C the 2-(chlorodiphenyltin)-decaborate anion $[2\text{-SnCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_{10}\text{H}_9]^{2-}$ is formed and can be separated from the starting compound by ion exchange chromatography on diethylaminoethyl (DEAE) cellulose. The X-ray structure of $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[2\text{-SnCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_{10}\text{H}_9]$ (monoclinic space group $P 2_1/c$ with $a=17.263(2)$, $b=13.045(3)$, $c=26.171(2)$ Å, $\beta=102.882(7)^\circ$) reveals that the $\text{SnCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ substituent is bonded with a B2-Sn distance of 2.168(4) Å.

Einleitung

Unter den zahlreichen Derivaten des *closo*- $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ existieren nur wenige mit einer exopolyedrischen kovalenten Bor-Metall-Bindung [1]. Demgegenüber kennt man viele *closo*-Borate [2] und Metallacarborane [3], bei denen Metallatome in das Borphedrier eingebaut sind. Durch Umsetzung von $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ mit Chlortriphenylzinn in Acetonitril ist jetzt $[2\text{-SnCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_{10}\text{H}_9]^{2-}$ dargestellt und an dessen Tetraphenylphosphonium-Salz eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt worden.

Experimentelles

a) Darstellung von $[2\text{-SnCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_{10}\text{H}_9]^{2-}$

Zu einer Lösung von 1,0 g (1,6 mmol) $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ in 30 ml Acetonitril werden 1,5 g (4 mmol) $\text{SnCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ gegeben und 5 h bei 70°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels nimmt man den Rückstand in wenig Dichlormethan auf und schüttelt mit wäßriger $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ -Lösung. Dabei geht der Cluster als Na-Salz in die wäßrige Phase über, die nach Einengen auf 5 ml an einer DEAE-Cellulose-Ionenaustauschersäule von 16 cm Länge und 3,5 cm Durchmesser unter Verwendung einer 1 M NaCl-Elutionslösung getrennt wird. Aus der Fraktion 4-8 l fällt bei Zugabe von $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{Cl}$ farbloses, in Wasser schwerlösliches $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[2\text{-SnCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_{10}\text{H}_9]$ aus. In der Lösung in wenig Acetonitril bilden sich beim Eindiffundieren von Diethylether über die Gasphase innerhalb weniger Tage farblose Einkristalle.

b) Röntgenstrukturanalyse

Ein Einkristall von etwa 0,3 mm Kantenlänge wurde an der Spitze eines Mark-Röhrchens befestigt. Die Bestimmung der Gitterkonstanten und Messung der Reflexintensitäten erfolgte mit einem CAD4-Diffraktometer der Firma Enraf-Nonius. Aufgrund systematischer Auslöschungen ergab sich für $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[2\text{-SnCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_{10}\text{H}_9]$ die monokline Raumgruppe $P 2_1/c$ (Nr. 14). Die Strukturlösung gelang nach Vorschlägen des Programmes SIR [4]. Die Atomparameter wurden mit dem Programm SHELXL-93 [5] zunächst isotrop und für alle Nicht-Wasserstoffatome anschließend anisotrop verfeinert. Die Kristalldaten und Angaben zu Strukturanalyse sind in Tab. I aufgeführt. Die endgültigen Lageparameter und die äquivalenten isotropen Temperaturparameter enthält Tab. II. In Tab. III sind ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel zusammengestellt. Alle Rechnungen wurden auf einer IBM RS/6000 durchgeführt, die Zeichnungen mit einem modifizierten ORTEP-Programm [6] angefertigt. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-405119 angefordert werden.

Ergebnisse und Diskussion

Überraschenderweise wird bei der Umsetzung von $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ mit $\text{SnCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ nicht das Cl-Atom, sondern einer der drei Phenylringe ersetzt. Wie in vielen anderen Fällen erfolgt die Substitution an B2 [7] und es bildet sich das Clusteranion

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Preetz.

Tab. I. Kristallographische Daten und Meßparameter für $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[2\text{-SnCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_{10}\text{H}_9]$.

Formel	$\text{C}_{60}\text{H}_{59}\text{B}_{10}\text{ClP}_2\text{Sn}$
Molmasse	1104,25
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	Nr. 14, $\text{P } 2_1/c$
a [Å]	17,263(2)
b [Å]	13,045(3)
c [Å]	26,171(2)
β [°]	102,882(7)
Zellvolumen [Å ³]	5745,1(14)
Formeleinheiten	4
Strahlung	MoK_α , $\lambda=0,71069$ Å
2θ -Bereich [°]	4-42
Abtastung	$\Omega/2\theta$
Absorptionskoeffizient	$0,585 \text{ mm}^{-1}$
Korrekturen	Untergrund, Polarisierung, Lorentz, Absorptionskorrektur
Gemessene Reflexe	6428
Symmetrieunabh. Reflexe	6172 [$R(\text{int}) = 0,0464$]
Reflexe/Parameter	6172/581
Gütefaktoren R	
(alle Reflexe)	$R1=0,1131$, $wR2=0,2139$

Abb. 1. Struktur des Anions $[2\text{-SnCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_{10}\text{H}_9]^{2-}$ mit 50% Schwingungsellipsoiden (H-Atome mit Kugeln gleicher Größe) und Atombezeichnungen.

$[2\text{-SnCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_{10}\text{H}_9]^{2-}$, dessen Molekülstruktur mit der Numerierung der Atome in Abb. 1 wiedergegeben ist. Die Einführung des großen Substituenten wirkt sich nur geringfügig auf

Tab. II. Lageparameter ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[2\text{-SnCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_{10}\text{H}_9]$.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
Sn	-2697(1)	1988(1)	3406(1)	50(1)
Cl	-4009(1)	2663(1)	3014(1)	86(1)
B1	-1349(3)	1862(5)	4517(2)	77(2)
B2	-2222(2)	2451(3)	4211(2)	52(1)
B3	-2098(2)	1667(4)	4780(2)	54(1)
B4	-1222(3)	2371(4)	5120(2)	51(1)
B5	-1308(3)	3107(4)	4529(2)	73(2)
B6	-2858(2)	2696(3)	4634(2)	46(1)
B7	-2191(3)	2575(5)	5277(2)	75(2)
B8	-1562(3)	3668(4)	5112(3)	103(2)
B9	-2261(3)	3711(3)	4446(2)	60(2)
B10	-2502(4)	3741(4)	5030(2)	87(2)
C11	-2096(1)	2486(2)	2811(1)	59(1)
C12	-1373(1)	2992(2)	2968(1)	74(2)
C13	-962(2)	3311(2)	2596(1)	89(2)
C14	-1274(2)	3125(3)	2067(1)	97(2)
C15	-1997(2)	2619(3)	1910(1)	77(2)
C16	-2408(1)	2300(2)	2282(1)	72(2)
C21	-2936(1)	375(2)	3267(1)	40(1)
C22	-3573(1)	22(2)	2884(1)	82(2)
C23	-3692(2)	-1025(2)	2805(1)	100(2)
C24	-3174(2)	-1719(2)	3108(1)	98(2)
C25	-2537(2)	-1367(2)	3491(1)	94(2)
C26	-2418(1)	-320(2)	3570(1)	62(1)
P1	1654(1)	1594(1)	2875(1)	43(1)
P2	3534(1)	2601(1)	5222(1)	41(1)

Tab. III. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] im Anion $[2\text{-SnCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_{10}\text{H}_9]^{2-}$.

Sn-B2	2,168 (4)	B6-B7	1,822 (6)
Sn-Cl	2,434 (1)	B6-B9	1,812 (6)
Sn-C11	2,156 (2)	B6-B10	1,740 (7)
Sn-C21	2,160 (2)	B7-B8	1,899 (8)
B1-B2	1,721 (6)	B7-B10	1,691 (8)
B1-B3	1,614 (7)	B8-B9	1,886 (8)
B1-B4	1,681 (7)	B8-B10	1,591 (8)
B1-B5	1,626 (8)	B9-B10	1,671 (8)
B2-B3	1,780 (6)		
B2-B5	1,824 (6)	Sn-B2-B1	115,4 (3)
B2-B6	1,755 (7)	Sn-B2-B3	127,0 (3)
B2-B9	1,762 (6)	Sn-B2-B5	132,5 (3)
B3-B4	1,822 (6)	Sn-B2-B6	120,6 (2)
B3-B6	1,857 (6)	Sn-B2-B9	124,3 (3)
B3-B7	1,793 (7)	B2-Sn-C11	118,63 (13)
B4-B5	1,796 (7)	B2-Sn-C21	116,88 (13)
B4-B7	1,829 (7)	B2-Sn-Cl	115,07 (12)
B4-B8	1,789 (7)	Cl-Sn-C11	97,99 (6)
B5-B8	1,831 (9)	Cl-Sn-C21	99,00 (6)
B5-B9	1,793 (7)	C11-Sn-C21	106,04 (7)

Abb. 2. Stereopaar der Elementarzelle von $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[2\text{-SnCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_{10}\text{H}_9]$.

die Geometrie des B_{10} -Käfigs aus. So ist der Abstand B1 zur oberen Basis B2-B5 im Vergleich zum Abstand B10 zur unteren Basis B7-B9 um 2% aufgeweitet [8]. Der B2-Sn-Bindungsabstand beträgt 2,168(4) Å und liegt damit in der gleichen Größenordnung wie der B-Metall-Abstand in $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Cu}(\text{I-B}_{10}\text{H}_9\text{N}_2)_2]$ (B-Cu=2,177 Å) [1] und zwischen den B-Halogen-Abständen der analogen Brom- bzw. Iodderivate des $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ (B2-Br=2,015(4) Å und B2-I=2,230(2) Å) [7]. Der größere Raumbedarf des B_{10} -Clusters hat eine Störung der tetraedrischen Umgebung am Zinn zur Folge. So sind die Winkel des Substituenten zu B2 durchschnittlich um $7,4^\circ$ größer, innerhalb der $\text{SnCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppe um $8,5^\circ$ kleiner als der Tetraederwinkel. Die Normalen der beiden Phenylringe schneiden sich unter dem Winkel von $73,3^\circ$ [8].

In Abb. 2 ist das Stereopaar von $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[2\text{-SnCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_{10}\text{H}_9]$ wiedergegeben, das in der monoklinen Raumgruppe P_2_1/c kristallisiert und dessen Elementarzelle vier Formeleinheiten pro Elementarzelle enthält. Die Kationen weisen hinsichtlich der Bindungslängen und -winkel keine Besonderheiten auf und sind mit ihren Lageparametern und äquivalenten isotropen Auslenkungsparametern im Hinterlegungsmaterial erfaßt.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung mit Sachmitteln.

[1] L.-L. Ng, B. K. Ng, K. Shelly, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, <i>Inorg. Chem.</i>, 30, 4278-4280 (1991). [2] G. Ferguson, D. O'Connell, T. R. Spalding, <i>Acta Crystallogr.</i> C50, 1432-1434 (1994). [3] I. Cisarova, K. Maly, L. Hummel, <i>Acta Crystallogr.</i> C50, 198-200 (1994). [4] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, <i>J. Appl. Crystallogr.</i> 26, 343 (1993). [5] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen (1993).	[6] C. K. Johnson, Rep. ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, TN (1976). [7] W. Preetz, C. Nachtigal, <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> 621, 1632-1636 (1995). [8] P. Roberts, G. M. Sheldrick, XANADU, Program for Crystallographic Calculations, Universität Cambridge, England (1975).