

Die Isomere unterscheiden sich vor allem sehr stark in äquivalenten Winkeln am Metallatom [zum Beispiel hat der Winkel P(1)-Mo-Cl(2) in **1b** den nahezu linearer Anordnung entsprechenden Wert von $177.8(1)^\circ$, während er in **1a** nur $162.4(1)^\circ$ beträgt]. Diese Deformationen spiegeln sich in deutlichen Änderungen bei vielen Metall-Ligand-Bindungslängen wider. Die Mo=O-Bindung ist in der Form **1a** mit $1.663(2)$ Å signifikant kürzer als in **1b** mit $1.682(7)$ Å^[15], was mit dem Unterschied von 12 cm^{-1} in den Mo=O-Streckschwingungsfrequenzen in Einklang ist. Dieser Unterschied in der Mo=O-Bindungslänge und die Unterschiede bei anderen vom Metall ausgehenden Bindungen stehen zweifelsfrei mit den Deformationen des Koordinationspolyeders in Zusammenhang, und Chatts ursprüngliche Beschreibung als Deformationsisomere scheint immer noch völlig angemessen^[16]. Das Phänomen ist nicht als Polymorphie zu beschreiben, da eindeutig nachgewiesen ist, daß die Unterschiede nicht einfach das Ergebnis unterschiedlicher Kristallpackungen sind; die beiden blauen Formen enthalten verschiedenartige Moleküle, die anhand ihrer charakteristischen Mo=O-Schwingungsfrequenzen und ihrer Symmetrie klar unterschieden werden können^[17]. Dafür, daß die Mo=O-Streckschwingungsfrequenzen molekulare Eigenschaften der beiden Isomere und nicht Folge unterschiedlicher Kristallpackungen sind, spricht die Tatsache, daß das Isomer mit niedriger Symmetrie sowohl in der reinen, orthorhombisch kristallisierenden Modifikation als auch im verunreinigten, von Enemark et al.^[12] und Parkin et al.^[15] untersuchten monoklinen Polymorph $\tilde{\nu}(\text{Mo}=\text{O}) = 943\text{ cm}^{-1}$ aufweist.

Unsere Studie belegt, wie wichtig es ist, zwischen *Deformationsisomerie* und *Bindungslängenisomerie* zu unterscheiden. Es sei außerdem darauf hingewiesen, daß unterschiedliche Ligandenkonformationen nicht geeignet sind, die für Systeme, in denen zwei Bindungslängenisomere isostrukturell sind und isomorph kristallisieren^[18], beschriebenen Unterschiede in den IR-Spektren zu erklären.

Eingegangen am 15. April 1992.
veränderte Fassung am 8. September 1992 [Z 5309]

CAS-Registry-Nummern:
1, 30134-06-6; 2, 30134-05-5.

- [1] J. M. Mayer, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 286; G. Parkin, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 455.
- [2] V. C. Gibson, M. McPartlin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 947.
- [3] R. Baum, *Chem. Eng. News* **1991**, 69(9), 20; I. Amato, *Science* **1991**, *254*, 1452.
- [4] L. Milgrom, *New Sci.* **1991**, *131* (1788), 22.
- [5] J. Chatt, Lj. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, *Chem. Commun.* **1971**, 655; Lj. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 686.
- [6] A. V. Butcher, J. Chatt, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2652.
- [7] Lj. Manojlovic-Muir, *Chem. Commun.* **1971**, 147; *J. Chem. Soc. A* **1971**, 686.
- [8] B. L. Haymore, W. A. Goddard III, J. N. Allison, *Proc. Int. Conf. Coord. Chem.* **23rd** **1984**, 535.
- [9] Y. Jean, A. Lledos, J. K. Burdett, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4506.
- [10] W.-D. Stohrer, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1661.
- [11] K. Yoon, G. Parkin, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1437.
- [12] P. J. Desrochers, K. W. Nebesny, M. J. LaBarre, S. E. Lincoln, T. M. Loehr, J. H. Enemark, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9193.
- [13] W. Wardlaw, H. W. Webb, *J. Chem. Soc.* **1930**, 2100.
- [14] Kristalldaten: Alle Kristalle waren orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca*, $Z = 8$. **1a**: $[\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{Cl}_2\text{MoOP}_3]$, $a = 16.922(3)$, $b = 16.446(3)$, $c = 19.262(4)$ Å, $M = 597.3$, $V = 5360.6$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.480\text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 2448$, $R = 0.038$ für 4265 Reflexe, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 8.4\text{ cm}^{-1}$, blauer Kristall, $0.21 \times 0.18 \times 0.16\text{ mm}^3$. — **1b**: $[\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{Cl}_2\text{MoOP}_3]$, $a = 11.300(2)$, $b = 17.636(3)$, $c = 28.277(6)$ Å, $M = 597.3$, $V = 5635.2$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.408\text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 2448$, $R = 0.0539$ für 1914 Reflexe, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 7.6\text{ cm}^{-1}$, blauer Kristall, $0.33 \times 0.32 \times 0.15\text{ mm}^3$. — **2a**: $[\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{Br}_2\text{MoOP}_3]$, $a = 17.020(4)$, $b = 16.797(4)$, $c = 19.348(5)$ Å, $M = 686.2$, $V = 5531.3$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.648\text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 2736$, $R = 0.0768$ für 1869 Reflexe, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 34.9\text{ cm}^{-1}$, blauer Kristall, $0.31 \times 0.24 \times 0.18\text{ mm}^3$. — **2b**: $[\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{Br}_2\text{MoOP}_3]$, $a = 11.439(2)$, $b = 17.660(3)$, $c =$

$28.283(6)$ Å, $M = 686.2$, $V = 5713.5$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.595\text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 2736$, $R = 0.0632$ für 1953 Reflexe, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 33.2\text{ cm}^{-1}$, blauer Kristall, $0.41 \times 0.38 \times 0.22\text{ mm}^3$. — Für alle Strukturbestimmungen wurden Diffraktometerdaten mit $I/\sigma(I) \geq 3.0$ verwendet, die im Bereich $\theta = 3-30^\circ$ (**1a**) oder $3-25^\circ$ (**1b**, **2a**, **2b**) gesammelt worden waren.

- [15] K. Yoon, G. Parkin, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2210.
- [16] Es war bereits früher gezeigt worden, daß unterschiedliche Orientierungen raumerfüllender Organophosphanliganden in Metallkomplexen signifikante Unterschiede bei den Bindungslängen und -winkeln nach sich ziehen können, aber ein so klarer und deutlicher Effekt in den IR-Spektren war bisher nicht festgestellt worden. Beispielsweise kristallisiert *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{PMePh}_2)_2]$ in zwei Formen, die sich deutlich in der Orientierung der Phosphanliganden unterscheiden [K.-C. Ho, G. M. McLaughlin, M. McPartlin, G. B. Robertson, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38*, 421]. Sehr genaue Röntgenstrukturanalysen der beiden Formen zeigten geringe, aber signifikante Unterschiede bei den Pt-Cl-Bindungslängen, die auf deutliche Unterschiede bei den Winkeln am Pt-Atom zurückzuführen sind.
- [17] Die Konzepte, die zur Beschreibung dieser Art von Isomerie dienen, ähneln in gewisser Weise denen, die bei der Beschreibung der Isomerie der tetraedrischen Clusteranionen in $[(\text{P}_3\text{P}_2)_2\text{N}][\text{H}_3\text{M}_4(\text{CO})_{12}]$ ($M = \text{Ru, Os}$) angewendet werden. Tautomere Anionen der Symmetrien C_{3v} und C_2 wandeln sich in Lösung rasch ineinander um und können nur im festen Zustand voneinander getrennt werden [J. W. Koepke, J. R. Johnson, S. A. R. Knox, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3947; B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, G. M. Sheldrick, K. Wong, M. McPartlin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 673]. Im Fall der Rutheniumverbindung sind beide Isomere im Feststoff strukturell charakterisiert worden, während sich im Fall der Osmiumverbindung die untersuchten kristallinen Formen als Polymorphe erwiesen, die jeweils das gleiche Isomer des Clusteranions mit C_2 -Symmetrie enthielten [M. McPartlin, W. H. Nelson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1557].
- [18] A. Bashall, V. C. Gibson, T. P. Kee, M. McPartlin, O. B. Robinson, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1021; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 980; K. Wieghardt, G. Backes-Dahmann, B. Nuber, J. Weiss, *ibid.* **1985**, *97*, 773 bzw. **1985**, *24*, 777.

Die Struktur der Tiefsttemperaturphase des festen Benzol-Hexafluorbenzol-Addukts**

Von Jeffrey Huw Williams*, Jeremy Karl Cockcroft und Andrew Nicholas Fitch

Wir berichten über die Ergebnisse einander ergänzender hochauflösender Pulverbeugungsuntersuchungen mit Neutronen und Synchrotronstrahlung an den festen Phasen von $\text{C}_6\text{H}_6:\text{C}_6\text{F}_6$, darunter über die ab-initio-Strukturbestimmung an der Tiefsttemperaturphase IV. Obwohl die Beugung an Pulvern in den letzten Jahren dazu verwendet wurde, Strukturen anorganischer Verbindungen oder von Verbindungen mit Elementen mindestens der zweiten Achterperiode zu lösen^[1, 2], glauben wir, daß unsere Arbeit einen wesentlichen Fortschritt darstellt, indem sie belegt, daß mäßig komplizierte Strukturen organischer Verbindungen in Fällen, in denen Einkristalltechniken nicht anwendbar sind, direkt mit Pulvermethoden gelöst werden können.

Die Ladungsverteilungen der einfachen aromatischen Moleküle Benzol und Hexafluorbenzol sind von beträchtlichem Interesse; aus Symmetriegründen müssen alle ungeradzahigen elektrischen Momente verschwinden und nur ein unabhängiges Quadrupolmoment existieren. Die großen Beträge und der Unterschied in der Polarität der Quadrupolmomente von Benzol und Hexafluorbenzol^[3] sorgen dafür,

[*] Dr. J. H. Williams, Dr. J. K. Cockcroft
Institut Max von Laue – Paul Langevin
BP 156X, F-38042 Grenoble Cedex (Frankreich)
Dr. A. N. Fitch
Department of Chemistry, Keele University
GB-Staffordshire ST5 5BG (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde von der Europäischen Gemeinschaft gefördert. Für die zur Verfügung gestellte Meßzeit danken wir dem ILL Grenoble (Neutronenbeugung) und dem SERC Daresbury Laboratory (Synchrotronstrahlung).

daß die elektrostatische Wechselwirkung zwischen diesen beiden Molekülen besonders stark ist. Entsprechend erhält man beim Mischen äquimolarer Mengen von C_6H_6 und C_6F_6 einen kristallinen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von $24^\circ C^{[4]}$.

Bei kalorimetrischen und NMR-Experimenten mit dem deuterierten Analogon^[5] beobachtet man drei thermodynamische Anomalien bei 199, 247.5 und 272 K. Um die Ursachen dieser Phasenübergänge zu verstehen, hat einer von uns die Dynamik der Protonen im Benzolpartner in einer Reihe von Experimenten mit quasielastischer und inelastischer Neutronenstreuung untersucht^[6, 7]. Eine Neutronen- und Röntgenbeugungsuntersuchung von geschmolzenem $C_6H_6:C_6F_6$ wies auf das Vorhandensein von Dimeren im flüssigen Zustand hin^[8]. Strukturuntersuchungen des Festkörpers beschränken sich auf eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der fehlgeordneten Höchsttemperaturphase I, die Säulen aus alternierenden Benzol- und Hexafluorbenzolmolekülen aufweist, welche senkrecht zur dreizähligen Achse eines rhomboedrischen Gitters angeordnet sind^[9]. Einkristalle der Phase I überstehen ein Abkühlen unter die Phasenübergangstemperatur von 272 K nicht, so daß die Tieftemperaturstrukturen bisher ungelöst sind.

Die ersten Neutronenbeugungsuntersuchungen ($\lambda = 2.99 \text{ \AA}$) an einer deuterierten Probe waren nur teilweise erfolgreich; wegen der geringeren Auflösung und der ähnlichen Streulängen von D und F waren die von Standardindizierungsprogrammen gelieferten Elementarzellen der Phasen II und IV nur Unterzellen und für die Phase III wurde gar keine Lösung gefunden. Deshalb wurden nun ergänzend Messungen mit Synchrotronstrahlung durchgeführt. Diese Beugungsdiagramme hoher Qualität konnten leicht indiziert werden und ergaben die Elementarzellen für alle Phasen (Tabelle 1), obwohl im Beugungsmuster von Phase IV noch Peaks von Resten der Phase III vorhanden waren.

Da wir annahmen, daß Phase IV die höchste Ordnung aufweisen würde, gingen wir die Struktur dieser Phase zuerst an. Das Intensitätsprofil der Synchrotronstrahlung wurde nach der Methode von Le Bail et al.^[16] in einzelne F_{hkl}^2 zerlegt. Diese wurden dann in das Programm für Direkte Methoden SIR88^[17] eingegeben. Die neun intensivitätsstärksten Peaks in der E-Karte entsprachen allen C- und F-Atomen, die zur Festlegung der Struktur, die aus den zwei jeweils auf einem Inversionszentrum liegenden Ringtypen aufgebaut ist, erforderlich waren. Es waren keine zusätzlichen Verfeinerungs- oder Differenz-Fourier-Verfahren notwendig.

Die Struktur von Phase IV wurde einmal mit den Synchrotronstrahlen- (30 K) und einmal mit den Neutronenbeugungsdaten (1.5 K) verfeinert (Abb. 1). Die Anpassung bei der mit Neutronenstrahlen untersuchten, nur sehr wenig Phase III enthaltenden Probe ist besser (Tabelle 2). Abbil-

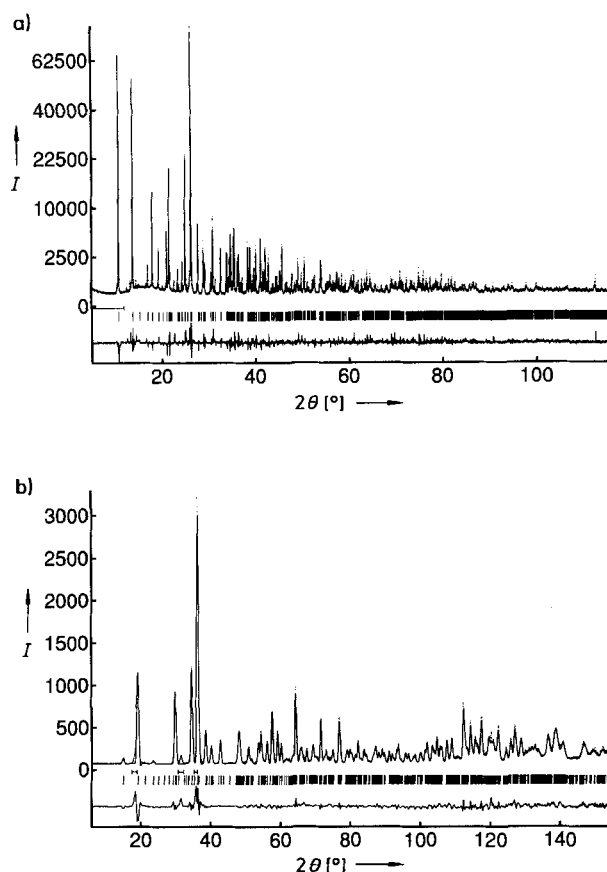


Abb. 1. Untersuchung der Phase IV von $C_6H_6:C_6F_6$ a) mit Synchrotronstrahlung bei 30 K, b) mit Neutronenstrahlen bei 1.5 K. Die senkrechten Striche zwischen beobachtetem und berechnetem Beugungsdiagramm (oben punktiert bzw. durchgezogen) und Differenzdiagramm (unten) geben die 956 (a) bzw. 567 (b) Reflexlagen wieder. Für die Intensität wurde bei a) eine Quadratwurzelaustragung gewählt, um die Qualität der schwächeren Hochwinkeldaten zu zeigen. Die noch vorhandenen Reste von Phase III sind in den Differenzdiagrammen klar erkennbar.

dung 2 zeigt die Struktur, die parallel zur c -Achse verlaufende Säulen aus äquidistanten, alternierenden C_6H_6 - und C_6F_6 -Moleküle aufweist. Die Säulenbildung ist eine Folge der starken Anziehung zwischen den gegenphasigen Quadrupolmomenten der Benzol- und Hexafluorbenzolmoleküle. Das Quadrupolmoment ist ein Maß für die Gesamtladungsverteilung innerhalb des Moleküls. Wechselwirkungen kürzerer Reichweite aufgrund der elektrostatischen Kräfte zwischen Atomzentren und zwischen Bindungsdipolen mögen lokal eine wichtige Rolle spielen, insbesondere für das Festlegen der Wechselwirkungen zwischen den Säulen, das Ausrichten der Moleküle innerhalb der Säulen und folglich

Tabelle 1. Ergebnisse der Indizierung der mit Synchrotronstrahlung erhaltenen Beugungsdiagramme mit dem Programm FZON [10] für die Benzol-Hexafluorbenzol-Phasen II–IV [a].

Phase	T [K]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	V [Å ³]	Z	Indizierte Linien	M_{20}	Raumgruppe
IV [b]	30	9.516	7.429	7.537	90	95.596	90	530	2	14	225	$P2_1/a$
III	215	6.380	12.338	7.295	93.994	96.732	91.849	568	2	20	246	$P\bar{1}$
II	260	6.631	12.330	7.302	90	99.666	90	589	2	20	230	$I2/m$
I [9]	279	11.952	11.952	7.238	90	90	120	897	3	—	—	$R\bar{3}m$

[a] Das Programm FZON benötigt die Lagen von zwanzig Reflexen bei niedrigem Beugungswinkel. Das Zuverlässigkeitsmaß M_{20} ist besonders eindrucksvoll; es läßt keinen Zweifel an der korrekten Indizierung der Muster und belegt die sehr hohe Qualität der Daten des 2.3-Diffraktometers [11]. Bei diesem Instrument sind die Peaklagen unempfindlich bezüglich der Probenparenz oder einer Fehljustierung des Gerätes und können daher sehr genau erhalten werden. [b] Bei der Phase IV war die Indizierung erfolgreich, obwohl sechs Peaks der Phase III, deren Anwesenheit in der Probe unerkant geblieben war, einbezogen wurden. Das Vorliegen von Resten der Phase III wurde erst erwogen, als die Ausgabe von FZON analysiert worden war und anschließend Messungen an der Phase III durchgeführt wurden.

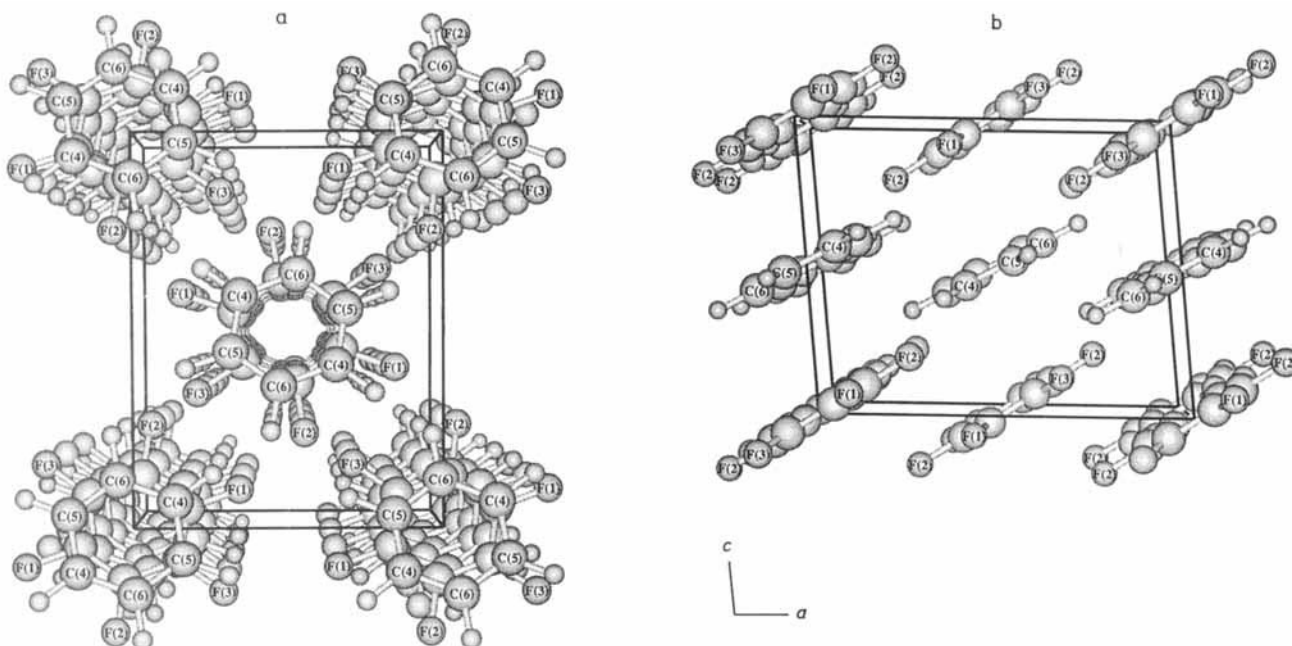


Abb. 2. Die Struktur der Phase IV. a) Blick entlang der c -Achse. Man sieht deutlich die alternierende Abfolge äquidistanter Benzol- und Hexafluorbenzolmoleküle entlang der c -Achse. Die relative Orientierung aufeinanderfolgender Moleküle ist dabei weder eine völlig gestaffelte noch eine ekliptische. b) Blick entlang der b -Achse. Die Ebenen mit $z = 0$ enthalten nur C_6F_6 -, die mit $z = 1/2$ nur C_6H_6 -Moleküle. Die Molekülebenen sind von der c -Achse ungefähr 23° bei Benzol und 27° bei Hexafluorbenzol weggekippt.

die Art der Phasenübergänge. Wie man in Abbildung 2a sieht, sind die alternierenden Moleküle in den Säulen weder völlig gestaffelt noch völlig ekliptisch angeordnet. Die kürzesten intermolekularen Kontakte treten zwischen Molekülen in benachbarten Säulen auf; sie sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 2. Endgültige Parameter für die Phase IV von $C_6H_6:C_6F_6$ bei 1.5 K, verfeinert aus den Neutronenbeugungsdaten mit $\lambda = 1.9087 \text{ \AA}$ (nominal) in der Raumgruppe $P2_1/a$. $a = 9.4951(3)$, $b = 7.4235(2)$, $c = 7.5262(2) \text{ \AA}$, $\beta = 95.630(2)^\circ$, $V = 527.945(3) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{per.}} = 1.662 \text{ g cm}^{-3}$.

Atom	x	y	z	$B [\text{\AA}^2] [a]$
C(1)	0.4516(2)	0.3273(4)	0.9618(4)	0.69(2)
C(2)	0.3709(3)	0.4740(3)	0.9015(4)	0.69(2)
C(3)	0.4197(3)	0.6467(3)	0.9386(4)	0.69(2)
F(1)	0.4060(6)	0.1593(5)	0.9214(9)	2.08(5)
F(2)	0.2457(5)	0.4487(5)	0.8047(7)	2.08(5)
F(3)	0.3430(5)	0.7894(5)	0.8758(9)	2.08(5)
C(4)	-0.0832(2)	0.1474(2)	0.4369(5)	0.99(3)
C(5)	0.0522(2)	0.1762(2)	0.5254(5)	0.99(3)
C(6)	0.1356(2)	0.0287(2)	0.5881(4)	0.99(3)
D(4)	-0.1485(4)	0.2628(5)	0.3884(7)	1.28(3)
D(5)	0.0925(4)	0.3139(5)	0.5466(7)	1.28(3)
D(6)	0.2410(4)	0.0512(4)	0.6584(7)	1.28(3)

[a] Temperaturfaktor = $\exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$.

Eine vorläufige Analyse der triklinen Phase III zeigt, daß beim Übergang von Phase III zu Phase IV, der mit einer deutlichen Änderung der Moleküldynamik einhergeht^[5-7], die Hälfte der Säulen um eine halbe Elementarzelle parallel zur Säulenachse verschoben wird, was zu der beobachteten breiten Hysterese und dem Weiterexistieren von Phase III bis herunter zu 1.5 K führt. Einzelheiten zu allen Phasen werden an anderer Stelle veröffentlicht werden^[19].

parallel zur Säulenachse verschoben wird, was zu der beobachteten breiten Hysterese und dem Weiterexistieren von Phase III bis herunter zu 1.5 K führt. Einzelheiten zu allen Phasen werden an anderer Stelle veröffentlicht werden^[19].

Aufgrund dieser Befunde seien nun einige Mutmaßungen über den Ablauf der molekularen Umordnung während der Phasenübergänge in $C_6H_6:C_6F_6$ und über die Ursachen für die mit abnehmender Temperatur zunehmende Dimensionalität des Systems angestellt. In Phase I rotieren die Moleküle um die Säulenachse^[7], und das System verhält sich wie parallele zylindrische Stäbe. Bei Abnahme der Temperatur kippen die Moleküle zunächst in bezug auf die Säulenachse, was zu einer monoklinen Phase führt. Dann bewirkt das Einfrieren der Rotation der schwereren C_6F_6 -Moleküle die Verzerrung zu einer triklinen Phase. In diesem Stadium wird die ungünstige Wechselwirkung zwischen den Säulen durch die Rotationsfreiheit der C_6H_6 -Moleküle kompensiert. Die Verminderung ihrer Rotationsenergie führt zu einem erneuten Ausrichten der Säulen und zu dem ungewöhnlichen Übergang von einer triklinen zu einer monoklinen Phase mit abnehmender Temperatur.

Die Änderung der Dimensionalität in festem $C_6H_6:C_6F_6$ mit der Temperatur ist analog zu der in Flüssigkristallen, z.B. Natriumdodecylsulfat-Wasser^[20, 21], beobachteten Hierarchie der Phasenübergänge. Dort wird die Abfolge der Strukturen durch periodische Minimalflächen festgelegt, die die im System vorhandenen Grenzflächenwechselwirkungen minimieren. In $C_6H_6:C_6F_6$ kann man die bei zunehmender Temperatur erfolgenden Phasenübergänge aus der wachsenden Rotationsenergie der Moleküle erklären, die die Wechselwirkung zwischen parallelen Säulen vermindert.

Experimentelles

Die Beugungsdaten mit Synchrotronstrahlung wurden bei 30 K auf dem Pulverdiffraktometer 2.3 [11] in Daresbury unter Verwendung der $\theta/2\theta$ -Geometrie mit $\lambda = 1.40302(1) \text{ \AA}$ (Si-Standard) über einen 2θ -Bereich von 5 bis 125° in Schritten von 0.01° mit Zählzeiten von 2 s je Meßpunkt gewonnen. Die Probe rotierte in einem kreisförmigen, von einer Kapton-Folie bedeckten Probenhalter (Durchmesser 25 mm , Tiefe 2 mm) in einem Durchflußkryostaten mit Mylar-Fenstern, der mit flüssigem Helium betrieben wurde. Die Struktur wurde mit der Rietveld-Methode [12] unter Verwendung des Programms PROFIL [13]

Tabelle 3. Interatomare Kontakte $< 3.0 \text{ \AA}$ zwischen den Molekülen benachbarter Säulen.

F(1)–D(6)	2.536(7)	F(1)–F(3)	2.826(5)
F(2)–D(5)	2.522(7)	F(2)–F(3)	2.882(8)
F(2)–D(4)	2.703(6)	D(4)–D(5)	2.897(6)
F(3)–D(4)	2.612(7)	D(4)–D(6)	2.752(7)
F(3)–D(6)	2.665(6)	D(5)–D(6)	2.913(6)

und einer Pseudo-Voigt-Linienformfunktion verfeinert. Die Symmetrie eines jeden Moleküls wurde auf D_{6h} festgelegt, und für die C-C-Abstände wurden die bekannten Werte [14, 15] eingesetzt. Die Gitterparameter wurden zu $a = 9.5159(1)$, $b = 7.4290(1)$, $c = 7.5378(1)$ Å, $\beta = 95.5913(7)^\circ$ verfeinert. 36 Lageparameter für die 12 kristallographisch unabhängigen Atome wurden mit getrennten isotropen Temperaturfaktoren für C(1)–C(3), F(1)–F(3), C(4)–C(6) und H(4)–H(6) verfeinert. Der kleine, auch bei tiefer Temperatur vorhandene Anteil (ca. 5%) an Phase III kann im Differenzdiagramm in Abbildung 1a erkannt werden. $R_w = 0.19$, $R_{exp} = 0.043$, $R_1 = 0.096$.

Die Neutronenbeugungsdaten wurden bei 1.5 K auf dem Pulverdiffraktometer D1A am ILL, Grenoble, mit einer Nennwellenlänge von 1.9087 Å innerhalb von 12 Stunden im 2θ -Bereich von 6 bis 156° in Schritten von 0.05° gemessen. Die bei 8°C gemahlene Probe befand sich in einem zylindrischen Probenbehälter aus Vanadium (Durchmesser 16 mm), der in einem heliumgekühlten Standard-ILL-Kryostaten befestigt war. Die Struktur wurde mit den gleichen Symmetriefestlegungen verfeinert, die auch bei der Verfeinerung der Daten aus der Synchrotronbeugung angewendet worden waren, und die Neutronenstreuungen betrugen $b_c = 6.6484$, $b_F = 5.654$, $b_D = 6.674$ fm [18]. $R_w = 0.111$, $R_{exp} = 0.033$, $R_1 = 0.072$.

Eingegangen am 4. August 1992 [Z 5499]

CAS-Registry-Nummer:
C₆H₆·C₆F₆, 783-33-5.

- [1] A. K. Cheetham, A. P. Wilkinson, *J. Phys. Chem. Solids* **1991**, 52, 1199–1208.
- [2] L. B. McCusker, *J. Appl. Crystallogr.* **1988**, 21, 205–310; R. J. Cernik, A. K. Cheetham, C. K. Prout, D. J. Watkin, A. P. Wilkinson, B. T. M. Willis, *ibid.* **1991**, 24, 222–226.
- [3] M. R. Battaglia, A. D. Buckingham, J. H. Williams, *Chem. Phys. Lett.* **1981**, 78, 421–423.
- [4] C. R. Patrick, G. S. Prosser, *Nature* **1966**, 187, 1021.
- [5] J. A. Ripmeester, D. A. Wright, C. A. Fyfe, R. K. Boyd, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1978**, 74, 1164–1178.
- [6] J. H. Williams, *Mol. Phys.* **1991**, 73, 99–112.
- [7] J. H. Williams, *Mol. Phys.* **1991**, 73, 113–125.
- [8] E. Bartsch, H. Bertagnolli, P. Chieux, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1986**, 90, 34–46.
- [9] J. S. W. Overell, G. S. Pawley, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, 38, 1966–1972.
- [10] J. W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 89–95.
- [11] S. P. Collins, R. J. Cernik, P. Pattison, A. M. T. Bell, A. N. Fitch, *Rev. Sci. Instrum.* **1991**, 63, 1013–1014; R. J. Cernik, P. K. Murray, P. Pattison, A. N. Fitch, *J. Appl. Crystallogr.* **1990**, 23, 292–296.
- [12] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 65–71.
- [13] J. K. Cockcroft, *PROFIL 4.05, a Rietveld Refinement Program with Chemical Constraints*, Institut Laue-Langevin, Grenoble, **1991**.
- [14] E. G. Cox, D. W. J. Cruickshank, J. A. S. Smith, *Proc. Soc. London A* **1958**, 247, 1–21; G. A. Jeffrey, J. R. Ruble, R. K. McMullan, J. A. Pople, *ibid.* **1987**, 414, 47–57.
- [15] N. Boden, P. P. Davis, C. H. Stam, G. A. Wesselink, *Mol. Phys.* **1973**, 25, 81–86.
- [16] A. Le Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.* **1988**, 23, 447–452.
- [17] M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, D. Viterbo, *J. Appl. Crystallogr.* **1989**, 22, 389–393.
- [18] L. Koester, H. Rauch, *Recommended Values of Neutron Scattering Lengths* (IAEA Rep. No. 2517/RB), IAEA, Wien, **1983**.
- [19] J. K. Cockcroft, A. N. Fitch, J. H. Williams, noch unveröffentlicht.
- [20] P. Kekicheff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, 198, 131–144.
- [21] J. Charvolin, J. F. Sadoc, *Physica A (Amsterdam)* **1991**, 176, 138–150.

Das erste Stibepin: Synthese und Struktur von *Sb*-Chlorbenzo[*d*]stibepin**

Von Arthur J. Ashe III*, Lukas Goossen, Jeff W. Kampf und Hisatoshi Konishi

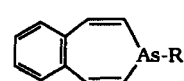
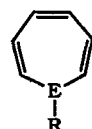
Professor Kenneth B. Wiberg zum 65. Geburtstag gewidmet

Vollständig ungesättigte siebengliedrige Heterocyclen mit Elementen der Gruppen 15 und 16 sind von großem Interes-

[*] Prof. Dr. A. J. Ashe III, L. Goossen, Dr. J. W. Kampf, Dr. H. Konishi
Department of Chemistry, The University of Michigan
Ann Arbor, MI 48109-1055 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Research Corporation und dem Petroleum Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society, gefördert.

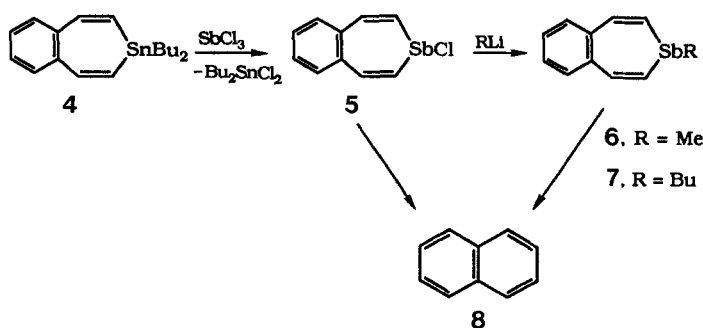
se. Die gut untersuchten Azepine **1a** und Oxepine **2a**^[1] sind relativ stabile Verbindungen im Unterschied zu ihren schwereren Homologen, den Phosphepinen **1b**^[2] bzw. Thiopinen **2b**^[3], deren Derivate meist thermisch unter Verlust des Heteroatoms zerfallen. Kürzlich sind auch Derivate des Selenepins **2c**^[4] und des Tellurepins **2d**^[5] beschrieben worden, und das unbeständige *As*-Phenylbenzo[*d*]arsepin **3** wurde schon vor längerer Zeit bei niedrigen Temperaturen spektroskopisch nachgewiesen^[2a]. Wir beschreiben nun eine Synthese für Benzo[*d*]stibepine und die strukturelle Charakterisierung von *Sb*-Chlorbenzo[*d*]stibepin **5**^[6].



1a, E = N
b, E = P
c, E = As
d, E = Sb

2a, E' = O
b, E' = S
c, E' = Se
d, E' = Te

3, R = C₆H₅
9, R = Cl



Bei 0°C in CHCl_3 reagiert Dibutylbenzo[*d*]stannepin **4**^[7] mit SbCl_3 zu **5** und Dibutylzinndichlorid, das mit Pentan extrahiert werden kann. Umkristallisation aus Ether/ CH_2Cl_2 liefert **5** in Form gut ausgebildeter gelber Kristalle. Die Reaktion von **5** mit MeLi und BuLi führt zu den entsprechenden Alkylderivaten **6** bzw. **7**. Alle diese Umsetzungen müssen in der Kälte durchgeführt werden, weil Benzo[*d*]stibepine thermisch leicht in Naphthalin **8** und nicht identifizierte Antimon-haltige Produkte zerfallen. Die Bildung von **8** aus **6** und aus **7** in CDCl_3 bei 25°C wurde NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Reaktion folgt einer Kinetik erster Ordnung mit $t_{1/2} = 370$ bzw. 660 min.

Zum Vergleich haben wir auch Benzo[*d*]arsepine untersucht. Aus **4** und AsCl_3 entstanden in CHCl_3 **9** und Bu_2SnCl_2 . Diese Produkte konnten nicht getrennt werden, aber die NMR-Spektren stimmen gut mit denen von **5** überein, was die Formulierung als **9** stützt. In CDCl_3 zerfällt **9** bei 25°C mit $t_{1/2} = 50$ min zu **8**. Das bedeutet, daß überraschenderweise das Arsepin weniger beständig ist als das Stibepin.

Da Strukturdaten für die schwereren Heteroepeine bisher nur für Thiopine bekannt waren^[3], haben wir uns darauf konzentriert, die Struktur eines Benzostibepins zu bestimmen. Abbildung 1 zeigt die Struktur von **5**^[8] mit einem bootförmigen Stibepinring. Die Winkel in dieser Bootkonformation sind 41.7° und 34.0° zwischen der Basisebene C1-C2-C9-C10 einerseits und dem Bug (C1-Sb1-C10) bzw. dem Heck (C2-C3-C8-C9) andererseits. Die Bindungswinkel an