

und einer Pseudo-Voigt-Liniendiffusionsfunktion 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. $R_{wp} = 0.19$, $R_{exp} = 0.043$, $R_I = 0.096$.

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 Neutronenstreu-längen betragen $b_C = 6.6484$, $b_F = 5.654$, $b_D = 6.674$ fm [18]. $R_{wp} = 0.111$, $R_{exp} = 0.033$, $R_I = 0.072$.

Eingegangen am 4. August 1992 [Z 5499]

CAS-Registry-Nummer:
 $C_6H_6 \cdot C_6F_6$, 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. Bertagnoli, 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, *PROFL 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. Casciarano, 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

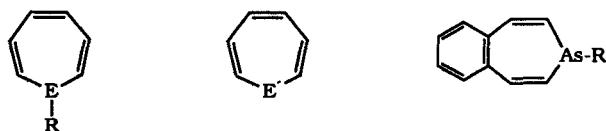
Professor Kenneth B. Wiberg zum 65. Geburtstag gewidmet

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

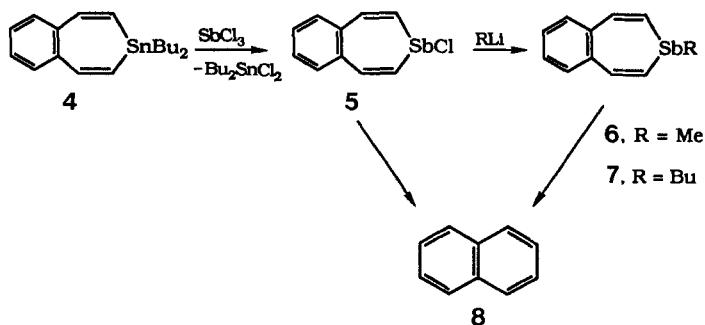
* Prof. Dr. A. J. Ashe III, L. Goossen, Dr. J. W. Kampf, Dr. H. Konishi
 Department of Chemistry, The University of Michigan
 Ann Arbor, MI 48109-1055 (USA)

** 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. Thiepine **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 | 2a , E' = O | 3 , R = C ₆ H ₅ |
| b , E = P | b , E' = S | 9 , R = Cl |
| c , E = As | c , E' = Se | |
| d , E = Sb | d , E' = Te | |



Bei 0 °C in CHCl₃ reagiert Dibutylbenzo[*d*]stannepin **4**^[7] mit SbCl₃ zu **5** und Dibutylzinndichlorid, das mit Pentan extrahiert werden kann. Umkristallisation aus Ether/CH₂Cl₂ liefert **5** in Form gutausgebildeter 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 CDCl₃ 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 AsCl₃ entstanden in CHCl₃ **9** und Bu₂SnCl₂. Diese Produkte konnten nicht getrennt werden, aber die NMR-Spektren stimmen gut mit denen von **5** überein, was die Formulierung als **9** stützt. In CDCl₃ 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 Heteroepine bisher nur für Thiepine 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

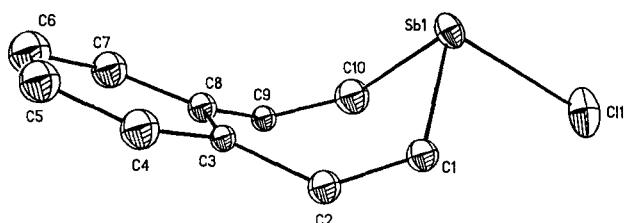


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall (ORTEP). Wichtige Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Sb1-C1 2.403(1), Sb1-C1 2.116(4), Sb1-C10 2.116(4), C1-C2 1.325(5), C2-C3 1.476(5), C8-C9 1.470(5), C9-C10 1.320(6); C1-Sb1-C1 92.6(1), C11-Sb1-C10 93.6(1), C1-Sb1-C10 89.9(1).

Sb sind annähernd 90° und entsprechen damit denen bei anderen Antimonheterocyclen^[9]. Diese Strukturmerkmale sowie deutlich alternierende C-C-Bindungslängen in der Stibepineinheit schließen Konjugation weitgehend aus. Insgesamt hat die Struktur eine große Ähnlichkeit mit der Struktur von Thiepinen.

Experimentelles

5: Eine Lösung von **4** (1.87 g, 5.2 mmol) in 5 mL CHCl_3 wurde unter starkem Rühren bei 0°C auf einmal zu SbCl_3 (1.18 g, 5.2 mmol) in 20 mL CHCl_3 gegeben. Nach 10 min wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der verbleibende graue Rückstand bei -50°C dreimal mit 5 mL Pentan gewaschen. Anschließend wurde er in 50 mL Ether/ CH_2Cl_2 gelöst und die Lösung über MgSO_4 filtriert. Abkühlen auf -20°C lieferte 750 mg **5** als gelbe Kristalle, Zers. $>30^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.68$ (d, $J = 12.3 \text{ Hz}$, 2H), 7.28 (A_2B_2 -System, 4H), 6.84 (d, $J = 12.4 \text{ Hz}$, 4H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 141.0$, 139.6, 132.1, 126.8 (Signal der quartären C nicht beobachtet); hochauflöstes CI-MS (NH_3/CH_4): $m/z(M^+ + 1)$ ber. 284.9431, gef. 284.9417.

6: Einer Lösung von **5** (50 mg, 0.18 mmol) in 50 mL Ether wurde bei -10°C 0.1 n MeLi zugefügt, bis sich die Lösung rot färbte (2 mL). Überschüssiges MeLi wurde dann mit einem Tropfen 1,2-Dibromethan vernichtet und die Mischung über MgSO_4 filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels blieben 50 mg eines gelben Rückstandes, der bei -78°C aus Ether umkristallisiert wurde und **6** mit einem Schmelzpunkt von 35°C lieferte. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.46$ (d, $J = 12.0 \text{ Hz}$, 2H), 7.22 (A_2B_2 -System, 4H), 6.50 (d, $J = 12.0 \text{ Hz}$, 2H), 0.95 (s, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 141.2$, 138.4, 132.9, 131.5, 125.9, 28.0; hochauflöstes CI-MS (CH_4): $m/z(M^+ + 1)$ ber. 264.9770, gef. 264.9958.

8: Mit BuLi statt MeLi entsteht analog **8**, Fp = -10°C . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.49$ (d, $J = 12.4 \text{ Hz}$, 2H), 7.23 (A_2B_2 -System, 4H), 6.49 (d, $J = 12.4 \text{ Hz}$, 2H), 1.5–0.7 (Bu); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 141.4$, 138.4, 131.9, 131.5, 125.8, 29.8, 26.2, 14.7, 13.6; hochauflöstes CI-MS (C_4H_{10}): $m/z(M^+ + 1)$ ber. 307.0447, gef. 307.0451.

9: Synthese wie für **5** beschrieben. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.25$ (A_2B_2 -System, 4H), 7.17 (d, $J = 12.4 \text{ Hz}$, 2H), 6.49 (d, $J = 12.4 \text{ Hz}$, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 137.3$, 135.8, 135.5, 132.0, 127.0.

Eingegangen am 22. Juli 1992 [Z 5475]

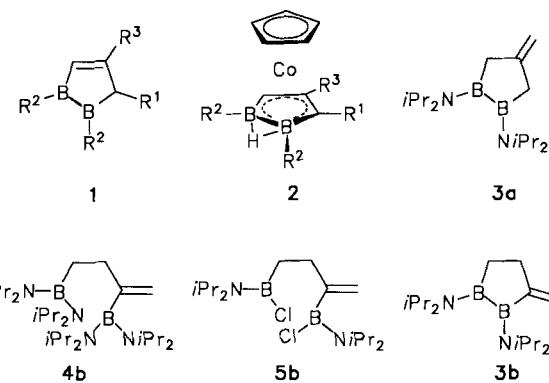
- [7] A. J. Leusink, J. G. Noltes, H. A. Budding, G. J. M. van der Kerk, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1964**, *83*, 1036; A. J. Ashe III, J. W. Kampf, C. M. Kausch, H. Konishi, M. O. Kristen, J. Kroker, *Organometallics* **1990**, *9*, 2944.
- [8] **5:** Monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) mit $a = 9.529(2)$, $b = 10.462(2)$, $c = 9.562(2) \text{ \AA}$, $\beta = 90.69(1)^\circ$, $V = 953.2(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ ($\rho_{\text{ber.}} = 1.998 \text{ g cm}^{-3}$), $\mu(\text{MoK}\alpha) = 93.18 \text{ cm}^{-1}$, 1716 unabhängige Reflexe, von denen 1612 mit $F_0 \geq 0.6\sigma(F)$ für die Verfeinerung verwendet wurden; $R = 0.0304$, $R_w = 0.0363$; GOF = 1.20. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemistry Laboratory, Lensfield Road, CB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [9] M. A. Bush, P. F. Lindley, P. Woodward, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 221; G. Becker, O. Mundt, A. Studelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *580*, 139; R. A. Fisher, R. B. Nielsen, W. M. Davis, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 165.

1-Borabutadien(cyclopentadienyl)cobalt-Komplexe**

Von *Gernot Gabbert, Wolfgang Weinmann, Hans Pritzkow und Walter Siebert**

Professor Klaus Hafner zum 65. Geburtstag gewidmet

2,3-Dihydro-1,2-diborole **1** sollten wie die isomeren 2,3-Dihydro-1,3-diborole^[1] unter Eliminierung eines H-Atoms als 3e-Liganden mit Fragmenten von Organometallverbindungen oder Metallkomplexen zu Oligodecker-^[2] und Polydeckerverbindungen reagieren. Bei Umsetzungen von **1** mit 14 Valenzelektronen(VE)-Komplexfragmenten ist dagegen durch Wanderung eines H-Atoms die Bildung einer B-H-B-Brücke^[3] zu erwarten, so daß der Heterocyclus nun als 4e-Donor wie in **2** wirken kann. Ausgehend von 4-Methylen-1,2-diborolan **3a**^[4] gelang die Darstellung eines Derivates von **1** ($\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{NiPr}_2$, $\text{R}^3 = \text{Me}$). Wir berichten hier über Synthese und Struktur des 3-Methylen-1,2-diborolans **3b** sowie über die Umsetzungen von **3a,b** mit $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ zu Einkernkomplexen.



Analog zum Aufbau des 1,2-Diborolans **3a**^[4] entsteht die Diborylverbindung **4b** durch Umsetzung von 2,4-Dilithio-1-butene^[5] mit $\text{ClB}(\text{NiPr}_2)_2$; die anschließende Substitution

[*] Prof. Dr. W. Siebert, Dipl.-Chem. G. Gabbert, Dipl.-Chem. W. Weinmann, Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247), dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert.

- [1] E. Vogel, H. Günther, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 385; L. A. Paquette in *Nonbenzenoid Aromatics*, Vol. 2 (Hrsg.: J. P. Snyder), Academic Press, New York, **1969**, S. 249.
- [2] a) G. Märkl, H. Schubert, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1273; G. Märkl, G. Dannhardt, *ibid.* **1973**, 1455; b) G. Märkl, W. Burger, *ibid.* **1983**, *24*, 2545; c) *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 896; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 894; d) J. Kurita, S. Shiratori, S. Yasuike, T. Tsuchiya, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1227.
- [3] I. Murata, K. Nakasui, *Top. Curr. Chem.* **1981**, *97*, 33; K. Yamamoto, S. Yamazaki, Y. Kohashi, A. Matsukawa, I. Murata, *Chem. Lett.* **1982**, 1843; K. Nishino, S. Yano, Y. Kohashi, K. Yamamoto, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5059; K. Yamamoto, S. Yamazaki, Y. Kohashi, I. Murata, Y. Kai, N. Kanehisa, K. Miki, N. Kasai, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 3195.
- [4] H. Hori, S. Yamazaki, K. Yamamoto, I. Murata, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 450; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 424.
- [5] H. Sashida, H. Kurahashi, T. Tsuchiya, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 802.
- [6] Derivate eines Dibenzodihydrotibepins wurden bereits beschrieben: H. A. Meinema, C. J. R. Crispin Romão, J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *55*, 139; H. A. Meinema, H. F. Martens, J. G. Noltes, N. Bertazzi, R. Barbieri, *ibid.* **1977**, *136*, 173.