

lich beim Blick entlang der *b*-Achse der Elementarzelle (d.h. dem Raum zwischen Paaren von Dimeren), der – wie in Abbildung 3 gezeigt – die ganze Schönheit der Packung offenbart; der zentrale „Tunnel“ wird von den Sauerstoffatomen von **3** gebildet. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß eine heiße Lösung des Addukts (**1** · **3**)₂ in Toluol festes LiBr löst; bei weiterem Erhitzen der Lösung scheidet sich ein weißer Feststoff ab. Dieser Feststoff kann wiederum erhebliche Mengen an Br₂-Gas unter Bildung eines senffarbenen Pulvers aufnehmen. Beide Produkte werden gegenwärtig untersucht.

Wir arbeiten des weiteren an Übermolekülen aus ähnlichen Komponenten wie die hier beschriebenen. Um die Frage, warum **2** carcinogen, **3** dagegen relativ ungefährlich ist, beantworten zu können, untersuchen wir auch Addukte mit einzelnen und gepaarten natürlichen DNA-Basen.

Experimentelles

1 · 3: 2-Aminobenzothiazol **1** (3.00 g, 20 mmol) wird bei Raumtemperatur in einer Lösung von **3** (2.56 g, 20 mmol) in Toluol (20 mL) gelöst. Nach Abkühlen auf 0 °C wird nach 1 Tag das Addukt in Form weißer Kristalle erhalten. Ausbeute 5.05 g (91%). Fp = 101–102 °C; korrekte Elementaranalyse; ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 7.53–7.44 (m, 2H; 1), 7.23 (t, 1H; 1), 7.04 (t, 1H; 1), 6.33 (br.s, NH₂; 1), 3.18 (t, 4H; 3), 2.88 (s, 2CH₃; 3), 1.95–1.86 (quin, 2H; 3). Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Auskristallisieren aus verdünnter Lösung gewonnen (5 mmol jeder Komponente in 10 mL Toluol).

Eingegangen am 11. Juli 1992 [Z 5460]

CAS-Registry-Nummer:
1 · 3, 144467-83-4.

- [1] D. R. Armstrong, S. Bennett, M. G. Davidson, R. Snaith, D. Stalke, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 262–264.
- [2] a) D. Seebach, R. Henning, T. Mukhopadhyay, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1705–1721; b) T. Mukhopadhyay, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 385–391.
- [3] Neuere Übersichtsartikel zum Thema molekulare Erkennung (auch unter Berücksichtigung von Wasserstoffbrückenbindungen) siehe: a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347–1362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304–1319; b) J. Rebeck, *ibid.* **1990**, *102*, 261–272 bzw. **1990**, *29*, 245–255.
- [4] Kürzlich erschienene, grundlegende Arbeiten zu organischen Übermolekülen, die durch Wasserstoffbrückenbindungen gebildet werden, siehe: a) J. A. Zerkowski, C. T. Seto, D. A. Wierda, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9025–9026; b) F. Garcia-Tellado, S. J. Geib, S. Goswami, A. D. Hamilton, *ibid.* **1991**, *113*, 9265–9269; c) C. V. K. Sharma, K. Panneerselvam, T. Pilati, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 832–833, zit. Lit.
- [5] Röntgenstrukturanalyse von (OxNH₂ · DMPU) **1 · 3**: C₁₃H₁₈N₄OS, *M* = 278.4, monoklin, Raumgruppe *C2/c*, *a* = 20.187(18), *b* = 7.535(3), *c* = 18.666(13) Å, β = 92.72(7)°, *V* = 2836.1(14) Å³, *Z* = 8, *ρ_{ber.}* = 1.304 mg m⁻³, *F*(000) = 1184, *λ*(Mo_{Kα}) = 0.71073 Å, *μ*(Mo_{Kα}) = 2.27 cm⁻¹, *T* = 180 K. Die Daten wurden mit einem Stoe-Vierkreisdiffraktometer aufgenommen; 2627 Reflexe im Bereich 7° ≤ 2θ ≤ 45°. Die Struktur wurde durch eine Kombination von Direkten Methoden und Fourier-Differenztechniken gelöst und nach dem Vollmatrix-Versfahren und der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert (alle Nichtwasserstoffatome anisotrop; alle Wasserstoffatome außer H(3a), H(3b) in idealisierten Positionen; H(3a), H(3b), die NH₂-Wasserstoffatome von **1**, frei verfeinert) auf *R* = 0.082, *R_w* = 0.095 für 1857 unabhängige Reflexe (*F* > 4σ(*F*)). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, G-B-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [6] Die ab-initio-Rechnungen wurden mit dem 6-31G-Basisatz mit d-Orbitallen am Phosphor und am Schwefel (W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2261; P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213–222; J. D. Dill, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 2921–2923) unter Verwendung des Programms GAMESS durchgeführt (M. Dupuis, D. Spangler, J. J. Wedoloski, GAMESS NRCC Software Catalogue, Program No. 2GO1, **1980**, Vol. 1; M. F. Guest, J. Kendrick, S. A. Pope, GAMESS Documentation, Daresbury Laboratory, Warrington, Großbritannien, **1983**). Alle Geometrien wurden frei optimiert. Die berechneten Gesamtenergien (in atomaren Einheiten) für die im Text genannten optimierten Strukturen sind: (H₂N)₂P=O – 582.442838, DMPU – 417.787305, H⁺–CHSC(=N)NH₂ – 622.225046, das monomere Addukt zwischen DMPU und H⁺–CHSC(=N)NH₂ – 1040.026456.

Deformationsisomerie in Oxomolybdänsystemen – eine Neubewertung **

Von Alan P. Bashall, S. W. Annie Bligh, Andrew J. Edwards, Vernon C. Gibson*, Mary McPartlin* und Oliver B. Robinson

In den letzten Jahren rückte das Phänomen der Deformations- oder Bindungslängenisomerie mehr und mehr in den Mittelpunkt allgemeinen Interesses^[1–4]. Der Begriff Deformationsisomerie (distortional isomerism) wurde 1971 von Chatt, Monojlovic-Muir und Muir zur Beschreibung zweier Formen von [Mo(O)Cl₂(PMe₂Ph)₃], einer blauen mit *ν*(Mo=O) = 954 cm⁻¹ und einer grünen mit *ν*(Mo=O) = 943 cm⁻¹, eingeführt^[5]. Diese gehören zu einer ganzen Reihe analoger blauer und grüner Oxomolybdänskomplexe mit jeweils hoher bzw. niedriger Mo=O-Schwingungsfrequenz, über die zuvor von Butcher und Chatt berichtet worden war und die man ursprünglich für *cis*- und *trans*-Isomere gehalten hatte^[6]. Röntgenstrukturuntersuchungen zeigten aber, daß das blaue [Mo(O)Cl₂(PMe₂Ph)₃] und das grüne Diethylphenylphosphan-Derivat [*ν*(Mo=O) = 940 cm⁻¹] ähnliche *cis-mer*-Konfigurationen aufweisen. Dagegen sind die Organophosphanliganden auffallend unterschiedlich orientiert und die Mo=O-Bindungen deutlich verschieden lang.

Aufgrund dieser Beobachtungen postulierten Chatt et al. eine neue Form der Isomerie: „two equilibrium arrangements of ligands which differ in the distortion of the highly strained coordination polyhedron of the metal“. Nach ihrem Vorschlag sollten die blaue und die grüne Form von *cis-mer*-[Mo(O)Cl₂(PMe₂Ph)₃], denen sie unterschiedliche Orientierungen der Organophosphanliganden zuordneten (*C_s*-Symmetrie im blauen und *C₁*-Symmetrie im grünen Komplex), derartige *Deformationsisomere* sein.

Der deutliche Unterschied in den Mo=O-Bindungslängen dieser beiden Isomere^[7, 8] brachte Hoffmann dazu, sie bei der Beschreibung der *Bindungslängenisomerie* (bond stretch isomerism)^[9] mit aufzunehmen; dieser Terminus war ursprünglich zur Beschreibung hypothetischer Isomere geprägt worden, „whose only structural difference is a relatively small increment in the length of one or several bonds“, die aber keinerlei Unterschiede bezüglich Rotationsstellungen oder Topologie aufzuweisen^[10]. Seither wurden die Begriffe Deformations- und Bindungslängenisomerie etwas willkürlich zur Beschreibung beider Phänomene verwendet. Wir stellen nun die Ergebnisse einer erneuten Untersuchung des Oxomolybdänsystems vor, die zeigen, daß es *zwei* blaue Formen von [Mo(O)Cl₂(PMe₂Ph)₃] gibt; diese können mit gutem Grund als Deformationsisomere, nicht aber als Bindungslängenisomere bezeichnet werden.

Die Gruppen von Parkin und Enemark hatten das Chatt-System kürzlich zum Gegenstand detaillierter Untersuchungen gemacht. Umfangreiche Röntgenstrukturuntersuchungen von Parkin et al.^[11] und unabhängige spektroskopische Arbeiten in der Gruppe von Enemark^[12] zeigten, daß grünes [Mo(O)Cl₂(PMe₂Ph)₃] [*ν*(Mo=O) = 943 cm⁻¹] seine Farbe der Cokristallisation von blauem [Mo(O)Cl₂(PMe₂Ph)₃] [*ν*(Mo=O) = 943 cm⁻¹] und einer gelben Verunreinigung, [MoCl₃(PMe₂Ph)₃], verdankt. Daraus schlossen die Auto-

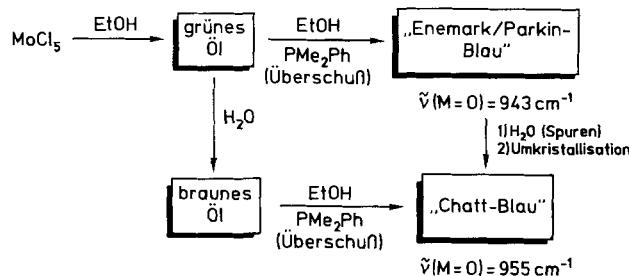
[*] Prof. M. McPartlin, A. P. Bashall, Dr. S. W. A. Bligh, Dr. A. J. Edwards
School of Chemistry, University of North London
GB-London N7 8DB (Großbritannien)

Dr. V. C. Gibson, O. B. Robinson
Department of Chemistry, University Science Laboratories
South Road, GB-Durham DH1 3LE (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Scientific and Engineering Research Council (Stipendium für O. B. R., Fördermittel an A. J. E. und M. McP., Zugang zur CSSR Data Base in Daresbury) sowie von Courtaulds plc (O. B. R.) und B. P. Chemicals (V. C. G.) gefördert.

ren, daß es nicht notwendig sei, die Existenz einer zweiten Oxomolybdänspezies in diesem System anzunehmen. Eine wesentliche Beobachtung war, daß nur eine $\text{Mo}=\text{O}$ -Streckschwingung in den IR-Spektren auftrat, während Butcher und Chatt eindeutig zwei $\text{Mo}=\text{O}$ -Streckschwingungen für die grüne und die blaue Form bei 943 bzw. 954 cm^{-1} gefunden hatten. Nach sorgfältiger erneuter spektroskopischer Untersuchung des Systems schlossen Enemark et al., daß die Angabe einer Bande bei 954 cm^{-1} nicht korrekt war, da diese bei keiner ihrer Proben aufgetreten war. So wurde die einfache, suggestive „Verunreinigungstheorie“ allenthalben als Erklärung aller spektroskopischen und kristallographischen Beobachtungen an diesem System von Deformationsisomeren akzeptiert^[1, 3].

Wir aber standen immer noch rätselnd vor den Diskrepanzen zwischen den IR-Daten, die Chatt et al. für blaues $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$, und zwar nicht nur in der $\text{Mo}=\text{O}$ -Streckschwingungsregion, sondern auch im Bereich der $\text{Mo}-\text{Cl}$ -Streckschwingungen, ermittelt hatten, und denen von Enemark et al. Einen Anhaltspunkt dafür, wie diese Diskrepanzen erklärt werden könnten, lieferte die Tatsache, daß sich die $\text{Mo}-\text{Cl}$ -Bindungslängen, die von Parkin et al.^[11] für blaues $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ angegeben wurden, deutlich von denen der ersten Strukturuntersuchung durch Manojlovic-Muir^[7] unterscheiden. Es schien somit möglich, daß zwei blaue Oxoverbindungen mit unterschiedlichen Bindungslängen existierten, was die Widersprüche bei den spektroskopischen Daten erklärt hätte^[2]. In der Hoffnung, das schwer faßbare blaue Isomer von Chatt mit $\tilde{\nu}(\text{Mo}=\text{O}) = 954 \text{ cm}^{-1}$ isolieren zu können, haben wir Syntheseverfahren genutzt, die sich möglichst eng an die der älteren Arbeiten anlehnten. Dabei konnten wir in der Tat zwei blaue Formen von $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$, **1a** und **1b**, und ihre Bromanaloga, **2a** und **2b**, isolieren (Schema 1).



Schema 1. Synthese der Isomere **1a** und **1b** (hohe bzw. niedrige $\text{Mo}=\text{O}$ -Streckschwingungsfrequenz) von $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$.

In der Originalpublikation beschreiben Butcher und Chatt^[6], daß Molybdpentachlorid bei tropfenweiser Zusage von Ethanol ein braunes Öl ergab. Dieses wurde mit PMe_2Ph im Überschuß behandelt und 5 min in Ethanol refluxiert, worauf das blaue Isomer mit $\tilde{\nu}(\text{Mo}=\text{O}) = 954 \text{ cm}^{-1}$ in guter Ausbeute anfiel. Bei unseren Bemühungen, diese Synthese zu reproduzieren, erhielten wir stets ein grünes Öl (bereits früher von Wardlaw und Webb als Molybdänylchlorid $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_3]$ beschrieben^[13]), bei dessen Behandlung mit PMe_2Ph und Umkristallisation aus Ethanol blaue Kristalle der von Parkin und Enemark beschriebenen Verbindung mit $\tilde{\nu}(\text{Mo}=\text{O}) = 943 \text{ cm}^{-1}$ erhalten wurden (Schema 1). Wird aber tropfenweise Wasser zum grünen Öl gegeben, so wird dieses braun, und bei gleicher Weiterbehandlung wird das blaue Isomer von Chatt mit $\tilde{\nu}(\text{Mo}=\text{O}) = 955 \text{ cm}^{-1}$ erhalten.

Die Lösungs-IR-Spektren beider blauen Formen sind bei Raumtemperatur identisch; es scheint daher wahrscheinlich,

daß es von der – möglicherweise durch Wasserspuren beeinflußten – Art der Kristallkeime abhängt, welche Form kristallisiert. Tatsächlich liefert eine Lösung des „Enemark/Parkin-Blau“ nach Rückflußkochen in Ethanol in Gegenwart einer geringen Menge zugesetzten Wassers bei der Kristallisation das „Chatt-Blau“.

Die Bromanaloga $[\text{Mo}(\text{O})\text{Br}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$, **2a** mit $\tilde{\nu}(\text{Mo}=\text{O}) = 956 \text{ cm}^{-1}$ (von Butcher und Chatt beschrieben) und das bisher unbekannte **2b** mit $\tilde{\nu}(\text{Mo}=\text{O}) = 943 \text{ cm}^{-1}$, wurden durch Behandeln der Chlorisomere mit LiBr und Umkristallisation aus Ethanol synthetisiert.

Röntgenstrukturanalysen^[14] zeigen für **1a** und **2a** hochsymmetrische Anordnungen der Dimethylphenylphosphanylagenten in Molekülen mit nahezu exakter C_s -Symmetrie (Abb. 1a), ähnlich der im Original-Chatt-Blau^[7], während die Moleküle in den beiden Verbindungen mit den niedrigeren Schwingungsfrequenzen, **1b** und **2b**, fast identische asymmetrische Konformationen der Dimethylphenylphosphanylagenten aufweisen, was nur zu C_1 -Symmetrie führt (Abb. 1b). Die Verbindung mit niedriger Schwingungsfre-

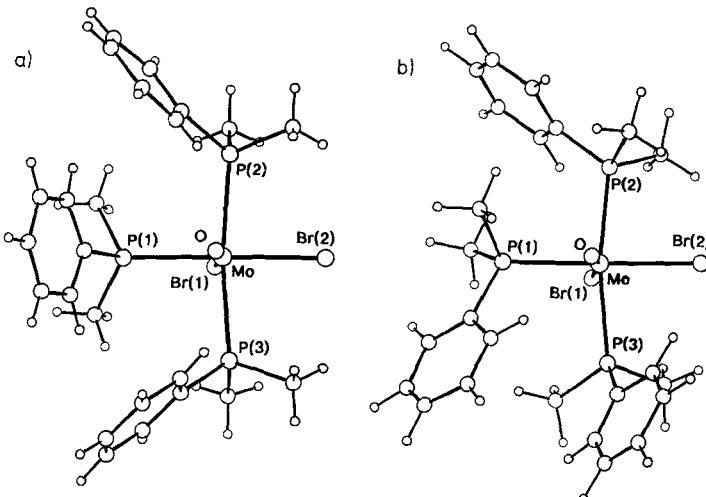


Abb. 1. Strukturen der zwei Formen von $[\text{Mo}(\text{O})\text{X}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, jeweils gezeigt für $\text{X} = \text{Br}$. a) Strukturen mit C_s -Symmetrie: **1a**, **2a** mit hoher $\text{Mo}=\text{O}$ -Streckschwingungsfrequenz. Für ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **1a** und **2a** siehe Tabelle 1. b) Strukturen mit C_1 -Symmetrie: **1b**, **2b** mit niedriger $\text{Mo}=\text{O}$ -Streckschwingungsfrequenz. Für ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **1b** und **2b** siehe Tabelle 1.

quenz, **1b**, erwies sich als identisch mit der blauen Komponente des grünen $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$, für die jetzt vollständige Strukturdaten vorliegen^[15], und ist zweifelsfrei eine andere blaue Form als die C_s -symmetrische von Chatt et al.

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **1** ($\text{X} = \text{Cl}$) und **2** ($\text{X} = \text{Br}$).

	1a [a]	1b [b]	2a	2b
Mo-O	1.663(2) [1.676(7)]	1.682(7) [1.675(3)]	1.693(13)	1.672(10)
Mo-X(1)	2.538(1) [2.551(3)]	2.523(1) [2.528(1)]	2.654(4)	2.669(3)
Mo-X(2)	2.454(1) [2.464(3)]	2.478(3) [2.482(1)]	2.601(3)	2.618(2)
Mo-P(1)	2.491(1) [2.500(3)]	2.484(3) [2.489(1)]	2.506(6)	2.500(5)
Mo-P(2)	2.542(1) [2.541(3)]	2.519(3) [2.529(1)]	2.557(6)	2.527(5)
Mo-P(3)	2.539(1) [2.558(3)]	2.530(3) [2.533(1)]	2.559(6)	2.545(5)
O-Mo-X(1)	169.3(1) [168.3(3)]	170.0(3) [169.8(1)]	170.6(5)	168.5(3)
P(1)-Mo-X(2)	162.4(1) [162.4(1)]	177.8(1) [177.6(1)]	162.2(2)	178.5(1)
P(2)-Mo-P(3)	171.2(1) [171.2(1)]	160.4(1) [160.5(1)]	171.2(2)	160.4(2)

[a] In Klammern Werte für das „Chatt-Blau“ [7]. [b] In Klammern Werte für das „Enemark/Parkin-Blau“ [15].

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 $\tilde{\nu}$ (Mo=O) = 943 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. Liedos, 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**: $[C_{24}H_{33}Cl_2MoOP_3]$, $a = 16.922(3)$, $b = 16.446(3)$, $c = 19.262(4)$ Å, $M = 597.3$, $V = 5360.6$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.480$ g cm⁻³, $F(000) = 2448$, $R = 0.038$ für 4265 Reflexe, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 8.4$ cm⁻¹, blauer Kristall, $0.21 \times 0.18 \times 0.16$ mm³. – **1b**: $[C_{24}H_{33}Cl_2MoOP_3]$, $a = 11.300(2)$, $b = 17.636(3)$, $c = 28.277(6)$ Å, $M = 597.3$, $V = 5635.2$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.408$ g cm⁻³, $F(000) = 2448$, $R = 0.0539$ für 1914 Reflexe, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 7.6$ cm⁻¹, blauer Kristall, $0.33 \times 0.32 \times 0.15$ mm³. – **2a**: $[C_{24}H_{33}Br_2MoOP_3]$, $a = 17.020(4)$, $b = 16.797(4)$, $c = 19.348(5)$ Å, $M = 686.2$, $V = 5531.3$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.648$ g cm⁻³, $F(000) = 2736$, $R = 0.0768$ für 1869 Reflexe, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 34.9$ cm⁻¹, blauer Kristall, $0.31 \times 0.24 \times 0.18$ mm³. – **2b**: $[C_{24}H_{33}Br_2MoOP_3]$, $a = 11.439(2)$, $b = 17.660(3)$, $c =$

28.283(6) Å, $M = 686.2$, $V = 5713.5$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.595$ g cm⁻³, $F(000) = 2736$, $R = 0.0632$ für 1953 Reflexe, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 33.2$ cm⁻¹, blauer Kristall, $0.41 \times 0.38 \times 0.22$ mm³. – 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 $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+[\text{H}_3\text{M}_4(\text{CO})_{12}]^-(\text{M} = \text{Ru}, \text{Os})$ angewendet werden. Tautomere Anionen der Symmetrien C_3 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. Kaez, *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 $C_6\text{H}_6 \cdot C_6\text{F}_6$, 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 ungeradzahligen 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).