

# Arsen(III)-, Antimon(III)- und Bismuth(III)-halogenid-Komplexe des [2.2.2]Paracyclophans: Vom lockeren van-der-Waals-Addukt zu stark gerichteten $\pi$ -Komplexen mit zwei- und dreifacher externer $\eta^6$ -Koordination

Thomas Probst, Oliver Steigelmann, Jürgen Riede und Hubert Schmidbaur\*

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

Eingegangen am 26. November 1990

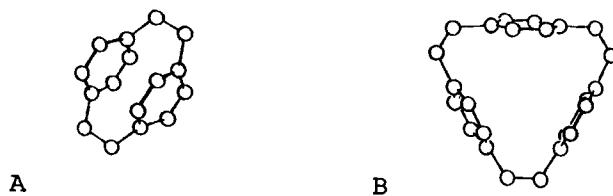
**Key Words:** [2.2.2]Paracyclophane ligand / ( $\eta^6$ ) $\pi$  Complexes / Arsenic(III) complexes / Antimony(III) complexes / Bismuth(III) complexes

## Arsenic(III), Antimony(III), and Bismuth(III) Trihalide Complexes of [2.2.2]Paracyclophane: From Weak van der Waals Coordination to Strongly Directional $\pi$ Complexation with Single or Double External $\eta^6$ Coordination

[2.2.2]Paracyclophane forms the adducts  $C_{24}H_{24} \cdot AsCl_3$  (**1**),  $C_{24}H_{24} \cdot (SbCl_3)_2 \cdot \frac{1}{2} C_6H_6$  (**2**), and  $C_{24}H_{24} \cdot (BiCl_3)_3 \cdot C_6H_6$  (**3**). For solutions in polar solvents NMR spectra indicate extensive dissociation and/or fluxionality. In the crystals adduct **1** features a weak addition of the  $AsCl_3$  molecule to one open side of a paracyclophane molecule with long intermolecular contacts approaching  $C_{3v}$  symmetry. — Crystalline **2** shows  $SbCl_3$  coordination to two of the benzene rings of the hydrocarbon in a quasi-centered  $\eta^6$  mode, while one of the benzene rings

remains uncoordinated. Chlorine-bridging between antimony atoms leads to tetrameric units  $(SbCl_3)_4$  in the lattice. — In the bismuth compound **3** each benzene ring of the hydrocarbon is engaged in centroid ( $\eta^6$ ) $\pi$  complexation, with the  $BiCl_3$  units crosslinked by chlorine bridges. The average of the  $Bi -$  ring distances (3.08, 2.98, and 2.99 Å) is shorter than for the  $Sb -$  ring distances in **2** (3.047 and 3.050 Å), indicating stronger bonding. The crystal benzene is not coordinating.

Zwischen den Aren-Ringen des [2.2]Paracyclophans (**A**) ist das Platzangebot so gering bemessen, daß die Einlagerung von Metallatomen außerordentlich schwierig ist<sup>1)</sup>. Nur bei Anwendung der Metallverdampfungstechnik ergaben sich bisher Anhaltspunkte für die interne 2 ·  $\eta^6$ -Koordination z.B. kleiner d-Block-Elemente wie Chrom(0)<sup>2)</sup>. Große Elemente des p- und d-BLOCKS, insbesondere die s<sup>2</sup>-konfigurierten Kationen Ga(I), In(I), Tl(I), Sn(II) oder Pb(II), werden entsprechend prinzipiell zentrisch über den Außenseiten der Ringe ( $\eta^6$ ) angelagert. Bei den kleineren d<sup>10</sup>-konfigurierten Kationen Cu(I) oder Ag(I) vom Ende der Übergangsserie ist zwar die Haptizität auf  $\eta^2$  oder  $\eta^3$  reduziert, aber die Addition erfolgt ebenfalls von außen<sup>3)</sup>.



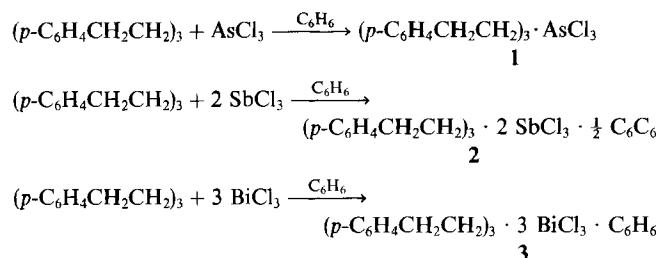
In dem wesentlich größeren Hohlraum des [2.2.2]-Paracyclophans (**B**)<sup>4)</sup> können dagegen gerade sehr große Ionen wie Ga(I), Ge(II) oder Sn(II) überraschend leicht untergebracht und mit der exzessiven Haptizität von 3 ·  $\eta^6$  gebunden werden<sup>5)</sup>. Für kleinere Ionen oder Atome sind die Voraussetzungen für die Koordination offenbar ungünstiger, aber von Ag(I) konnte immerhin eine intern 3 ·  $\eta^2$ -gebundene Koordinationsverbindung isoliert und struktu-

rell charakterisiert werden<sup>6)</sup>.  $Cr(CO)_3$ -Einheiten werden aber ebenfalls von außen koordiniert<sup>7)</sup>.

Wir berichten nun über Komplexe des [2.2.2]-Paracyclophans mit  $AsCl_3$ ,  $SbCl_3$  und  $BiCl_3$ , bei denen die  $nd^{10}(n+1)s^2$ -konfigurierten Metallatome (As  $n=3$ ; Sb  $n=4$ ; Bi  $n=5$ ) jeweils in völlig unterschiedlicher Weise an den Kohlenwasserstoff gebunden sind. Auch bei Anwesenheit der stark polarisierend wirkenden Lewis-Säure  $AlCl_3$  bleiben die stark kovalenten Bindungen zwischen Metall und Chlor erhalten, so daß eine Einlagerung in das Zentrum des großen Cyclophanen wirkungsvoll verhindert wird. Man beachte dazu die Ergebnisse mit  $GeCl_2$  und  $SnCl_2$ , wo im Gegenteil auf Zusatz von  $AlCl_3$  die interne Koordination induziert werden kann<sup>8)</sup>.

## Präparative Ergebnisse

Zur Synthese der Komplexe wird gereinigtes, wasserfreies  $AsCl_3$ ,  $SbCl_3$  oder  $BiCl_3$  in heißem Benzol gelöst, wobei die schwachen Benzolkomplexe dieser Verbindungen entstehen<sup>8,9)</sup>. Auf Zusatz des [2.2.2]Paracyclophans zu den auf Raumtemperatur abgekühlten Lösungen entstehen nach kurzer Zeit kristalline Produkte, deren Zusammensetzung weitgehend unabhängig ist von der vorgegebenen Stöchiometrie. So wird mit  $AsCl_3$  nur die 1:1-Phase **1**, mit  $SbCl_3$  z.B. auch bei einem Molverhältnis von 3:1 nur der 2:1-Komplex gebildet (mit einem halben Äquivalent Kristallbenzol: **2**), während mit  $BiCl_3$  selbst bei einem 1:1-Ansatz der 3:1-Komplex (mit einem Äquivalent Kristallbenzol: **3**) entsteht.



Das Addukt **1** bildet farblose Kristalle, die im Stickstoffstrom beständig sind und bei 53°C schmelzen. Komplex **2** schmilzt im geschlossenen Rohr bei 94°C, die Kristalle verwittern aber im Stickstoffstrom oder im Vakuum durch die Abgabe des Kristallbenzols. Die Verbindung **3** ist wesentlich robuster und zersetzt sich erst bei 187–188°C. Für alle Stoffe bestätigt die Elementaranalyse die Bruttozusammensetzung. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (in  $[\text{D}_6]$ Aceton) werden die Signale des Cyclophans und gegebenenfalls des Benzols im korrekten Integralverhältnis registriert. Durch diese Spektren wird die maximal erreichbare Ligandsymmetrie (Punktgruppe  $D_{3h}$ ) eingestellt, was aber vermutlich auf wenigstens teilweise Abdissoziation der Metallhalogenide (vor allem im stark solvatisierenden Solvens Aceton) und/oder rasche Platzwechselvorgänge (in Benzol) zurückzuführen ist. Es wurde schon früher mehrfach nachgewiesen, daß die Adduktbildung von  $\text{EX}_3$ -Molekülen ( $\text{E} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) an ungeladene aromatische Kohlenwasserstoffe schon unter milden Bedingungen reversibel ist, so daß in Lösung partielle Dissoziation und rasche Austauschvorgänge möglich werden<sup>10</sup>.

In den IR-Spektren der Addukte **1**–**3** werden die Absorptionen der Kohlenwasserstoffe ([2.2.2]Paracyclophan, Benzol) gefunden. Die jeweiligen Bandengruppen unterscheiden sich nur wenig. Die Schwingungen der  $\text{ECl}_3$ -Einheiten liegen größtenteils außerhalb des erfaßten Bereichs.

### Kristallstrukturanalysen

Die Kristallstrukturanalyse von **1** zeigte völlig überraschend, daß das  $\text{AsCl}_3$ -Molekül an keinen der aromatischen Ringe des Cyclophans koordiniert ist, sondern in der Weise über einer der beiden Öffnungen des Reifens angeordnet ist (wie ein Diamant in seiner Fassung), daß das freie Elektronenpaar nicht auf die Aromatenzentren, sondern in den Hohlraum des Kohlenwasserstoffs gerichtet ist (Abb. 1a, b). Das Addukt besitzt damit gut angenähert eine dreizählige Symmetrie, die allerdings nicht kristallographisch bedingt ist. Die Dimensionen entsprechen weitgehend denen der reinen Komponenten. Selbst die kürzesten der As–C-Abstände liegen noch zwischen 3.3 und 3.6 Å und deuten nur sehr schwache Wechselwirkungen vom van der Waals-Typ an.

Die Strukturbestimmung von **2** ergab demgegenüber, daß die beiden  $\text{SbCl}_3$ -Moleküle jeweils von außen an eine der drei *p*-Phenyl-Einheiten des [2.2.2]Paracyclophans angelagert sind. Einer der Benzolringe bleibt unbesetzt. In den so entstehenden Komplex-Einheiten (Abb. 2), die keine kristallographische Symmetrie besitzen, liegen die Antimon-

T. Probst, O. Steigelmann, J. Riede, H. Schmidbaur

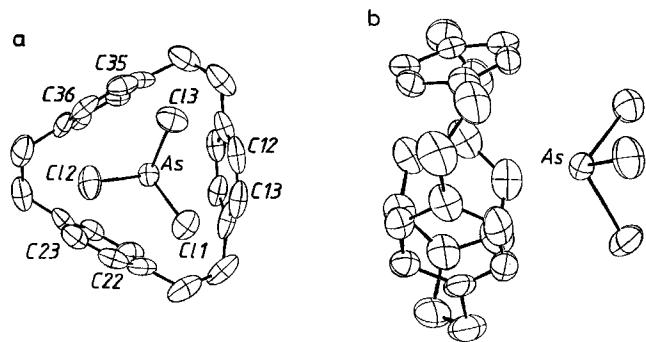


Abb. 1. Zwei Ansichten der Struktur des kristallinen 1:1-Addukts **1** von  $\text{AsCl}_3$  an [2.2.2]Paracyclophan mit Atomnummierung (ORTEP, 50%; H-Atome sind weggelassen). — Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [ $^\circ$ ]: As–Cl1 2.177(1), As–Cl2 2.171(1), As–Cl3 2.175(1); As–C12 3.352(4), As–C13 3.508(4), As–C22 3.311(4), As–C23 3.602(4), As–C36 3.410(4), As–C35 3.563(4); Cl1–As–Cl2 96.6(1), Cl1–As–Cl3 96.8(1), Cl2–As–Cl3 96.8(1)

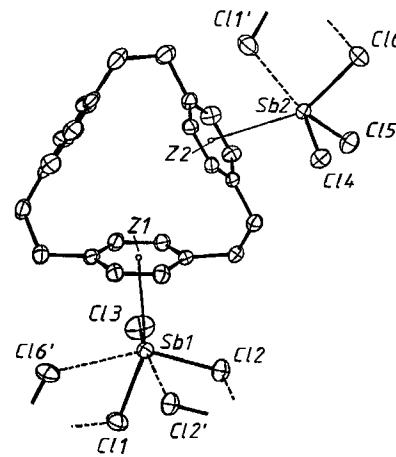


Abb. 2. Koordination der beiden  $\text{SbCl}_3$ -Einheiten an [2.2.2]-Paracyclophan in Komplex **2** mit Atomnummerierung (ORTEP, 50%; H-Atome sind weggelassen, Atome mit ' durch Symmetrieroberungen erzeugt). — Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [ $^\circ$ ]: Sb1–Cl1 2.384(1), Sb1–Cl2 2.363(1), Sb1–Cl3 2.361(1), Sb2–Cl4 2.339(1), Sb2–Cl5 2.370(1), Sb2–Cl6 2.379(1); Sb1–Cl2' 3.571, Sb1–Cl1' 3.649, Sb2–Cl1' 3.400; Sb1–Z1 3.047, Sb2–Z2 3.050; Cl1–Sb1–Cl2 94.1(1), Cl1–Sb1–Cl3 90.6(1), Cl2–Sb1–Cl3 94.6(1), Cl4–Sb2–Cl5 95.0(1), Cl4–Sb2–Cl6 94.4(1), Cl5–Sb2–Cl6 92.9(1); Sb1–Z1/Cl1–Cl1'–Cl6 7.40, Sb2–Z2/C21–C26 8.99 (siehe Text)

Atome in guter Näherung zentrisch über den Aren-Ringen mit Abständen von 3.047 bzw. 3.050 Å. Die kleinen Winkel zwischen den Loten auf die Ringebene und den zugehörigen Verbindungslinien zwischen Metall und Ringmitteln von 7.40 bzw. 8.99° sind ein Maß für die geringe Abweichung von der  $\eta^6$ -Haptizität. Die beiden  $\text{SbCl}_3$ -Einheiten sind mit ihresgleichen recht unterschiedlich koordiniert. Neben den mit kurzen Abständen unmittelbar gebundenen drei Chloratomen treten noch ein (Sb2) bzw. zwei Chloratome (Sb1) von Nachbar-Einheiten in die Koordinationssphäre ein. Dadurch entstehen zwischen den Paracyclophangen zentrosymmetrische tetramere Einheiten  $(\text{SbCl}_3)_4$ , deren Antimon-Atome in dreidimensionaler Vernetzung an vier verschiedene Cyclophane gebunden sind.

Bei Komplex **3** ist dagegen an jede *p*-Phenyl-Einheit des Paracyclophans ein  $\text{BiCl}_3$ -Molekül koordiniert (Abb. 3).

Dieses 1:3-Addukt besitzt wie **1** und **2** keine kristallographische Symmetrie, obwohl die Koordination der drei Bismuth-Atome an das Aren sowie an drei nahe und zwei weiter entfernte Chlorliganden hier wenigstens prinzipiell vergleichbar ist. Die Abstände der Bi-Atome von den Ringebenen betragen 2.98, 2.99 und 3.08 Å, sind also denen in **2** erstaunlich ähnlich. In Anbetracht des weit größeren kovalenten Radius des Bismuths bedeutet dies eine im Vergleich zum Antimon deutlich stärkere Bindung an das Aren. Nur bei einem der Ringe weicht die Anordnung des Metalls über dem Ring stärker von der  $\eta^6$ -Zentrierung ab ( $Bi_2 - Z_2 / Lot = 16.33^\circ$ ). Die  $BiCl_3$ -Einheiten sind über Bi—Cl···Bi-Brücken zu "anorganischen Teilgittern" vernetzt, wie das für Aren-Komplexe der Bismuthhalogenide typisch ist<sup>8)</sup>. Eine stereochemische Aktivität des freien Elektronenpaares an den Sb/Bi-Atomen in **2/3** ist nicht erkennbar.

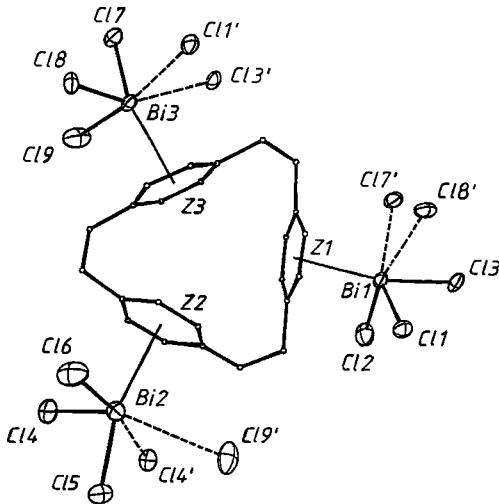


Abb. 3. Koordination der drei  $BiCl_3$ -Einheiten an [2.2.2]-Paracyclophan in Komplex **3** mit Atomnummerierung (ORTEP, 50%; willkürliche Radien für C-Atome, H-Atome sind weggelassen, Atome mit ' durch Symmetrieroberungen erzeugt). — Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [ $^\circ$ ]: Bi1—Cl1 2.521(5), Bi1—Cl2 2.450(5), Bi1—Cl3 2.523(5), Bi2—Cl4 2.498(5), Bi2—Cl5 2.469(5), Bi2—Cl6 2.461(5), Bi2—Cl7 2.516(5), Bi3—Cl8 2.531(5), Bi3—Cl9 2.482(5); Bi1—Cl7' 3.230, Bi1—Cl8' 3.165, Bi2—Cl4' 3.245, Bi2—Cl9' 3.529, Bi3—Cl1' 3.276, Bi3—Cl3' 3.131; Bi1—Z1 3.08, Bi2—Z2 2.98, Bi3—Z3 2.99; Cl1—Bi1—Cl2 95.3(2), Cl1—Bi1—Cl3 90.6(2), Cl2—Bi1—Cl3 86.9(2), Cl4—Bi2—Cl5 94.0(2), Cl4—Bi2—Cl6 92.4(2), Cl5—Bi2—Cl6 92.7(2), Cl7—Bi3—Cl8 91.2(2), Cl7—Bi3—Cl9 87.1(2), Cl8—Bi3—Cl9 92.4(2); Bi1—Z1/C11—C16 3.52, Bi2—Z2/C21—C26 16.33, Bi3—Z3/C31—C36 5.53 (siehe Text)

## Diskussion der Ergebnisse

Die hier vorgestellte Reihe von Komplexen zeigt eindrucksvoll die erheblichen Unterschiede in der Fähigkeit zur  $\pi$ -Komplexbildung der Elemente der 5. (15.) Gruppe des Periodensystems mit neutralen Aromaten. Die neuen Befunde geben eine einleuchtende Erklärung für den lange Zeit rätselhaften Befund, daß sich auch notorisch schwer lösliche, hoch kondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe in geschmolzenen Antimon- und Bismuthhalogeniden sofort auflösen, nicht aber in Arsenhalogeniden. Hierin liegt auch eine potentielle praktische Bedeutung, zumal die Aromaten leicht und unversehrt vom "Aufschlußmittel" wieder abgespalten werden können.

Diese Arbeiten wurden unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm) und vom Fonds der Chemischen Industrie.

## Experimenteller Teil

Die Experimente wurden unter Schutzgas (trockener Reinstickstoff) ausgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt.

*[2.2.2]Paracyclophan—Trichlorarsen(III) (1):* 3.50 g  $AsCl_3$  (19.3 mmol) werden in 70 ml Benzol gelöst und mit 1.00 g [2.2.2]-Paracyclophan (3.20 mmol) versetzt. Nach kurzem Erhitzen läßt man auf Raumtemp. kommen und engt i. Vak. auf ca. 5 ml ein. Es bilden sich klare, farblose Kristalle, Ausb. 1.52 g (96%), Schmp. 53°C. —  $^1H$ -NMR ( $[D_6]DSMO$ ):  $\delta = 2.75$ , s, 12H,  $CH_2$ ; 6.66, s, 12H,  $C_6H_4$ . — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1520\text{ cm}^{-1}$ , 1208, 1096, 1101, 1027, 971, 937, 920, 835, 807, 795, 592, 474.

$C_{24}H_{24}AsCl_3$  (493.7) Ber. C 58.38 H 4.90 Cl 21.54  
Gef. C 57.78 H 4.87 Cl 22.08

*[2.2.2]Paracyclophan—Bis[trichlorantimon(III)] (2):* 0.60 g  $SbCl_3$  (2.63 mmol) werden in 80 ml heißem Benzol gelöst. Nach dem Abkühlen wird mit 0.27 g [2.2.2]Paracyclophan (0.86 mmol) versetzt. Nach kurzem Erhitzen wird abgekühlt und auf 5 ml eingeeengt. Es bilden sich farblose Kristalle einer Phase mit einem halben Moläquivalent Kristallbenzol (Ausb. 0.66 g, 95%, Schmp. 94°C), die im Stickstoffstrom und i. Vak. rasch das Kristallbenzol verlieren und an Luft hydrolyseren. —  $^1H$ -NMR ( $[D_6]Aceton$ ):  $\delta = 2.72$ , s, 12H,  $CH_2$ ; 6.70, s, 12H,  $C_6H_4$ ; 7.35, s, 3H,  $C_6H_6$ . — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1020\text{ cm}^{-1}$ , 966, 919, 805, 792, 680, 588, 468, 389.

$C_{24}H_{24}Sb_2Cl_6 \times \frac{1}{2} C_6H_6$  (807.7) Ber. C 40.15 H 3.37 Cl 26.34  
Gef. C 39.79 H 3.47 Cl 26.35

*[2.2.2]Paracyclophan—Tris[trichlorbismuth(III)] (3):* Wie für **2** beschrieben bilden sich aus einer Lösung von 0.89 g  $BiCl_3$  (2.82 mmol) und 0.88 g des Cyclophans (2.82 mmol) in 85 ml Benzol farblose nadelförmige Kristalle des Monobenzol-Addukts **3**. Ausb. 2.93 g (78%), Schmp. 187–188°C. Auch bei Versuchen in Gegenwart äquivalenter Mengen  $AlCl_3$  im Reaktionsgemisch entstehen **2**

Tab. 1. Fraktionelle Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter der Kristallstruktur der Verbindung **1**

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	U(eq.)
AS	0.86145(4)	0.06826(4)	0.18543(2)	0.045
CL1	0.9917(1)	0.2062(1)	0.15086(6)	0.066
CL2	0.7825(1)	0.1605(1)	0.27408(6)	0.067
CL3	1.0073(1)	-0.0315(1)	0.24174(7)	0.070
C11	0.8911(4)	-0.1974(5)	0.0501(3)	0.054
C12	0.9682(4)	-0.0960(6)	0.0538(3)	0.057
C13	0.9431(5)	-0.0008(6)	0.0140(3)	0.062
C14	0.8381(5)	0.0023(5)	-0.0316(2)	0.054
C15	0.7674(5)	-0.1007(5)	-0.0372(2)	0.053
C16	0.7910(4)	-0.1968(5)	0.0016(3)	0.054
C17	0.7961(6)	0.1141(6)	-0.0690(2)	0.066
C18	0.7422(6)	0.2070(5)	-0.0210(3)	0.075
C21	0.6356(6)	0.1667(4)	0.0264(2)	0.055
C22	0.6313(6)	0.2037(4)	0.0960(3)	0.055
C23	0.5383(5)	0.1667(4)	0.1405(3)	0.059
C24	0.4450(4)	0.0867(4)	0.1198(2)	0.050
C25	0.4466(4)	0.0512(4)	0.0515(2)	0.052
C26	0.5385(5)	0.0922(4)	0.0057(2)	0.056
C27	0.3491(5)	0.0371(5)	0.1719(3)	0.068
C28	0.4146(5)	-0.0316(5)	0.2296(2)	0.071
C31	0.5093(5)	-0.1213(4)	0.2047(2)	0.049
C32	0.4784(4)	-0.1973(4)	0.1499(2)	0.050
C33	0.5682(5)	-0.2749(4)	0.1257(2)	0.047
C34	0.6912(5)	-0.2841(4)	0.1532(2)	0.052
C35	0.7225(5)	-0.2132(5)	0.2083(2)	0.060
C36	0.6327(6)	-0.1320(4)	0.2331(2)	0.052
C37	0.7937(7)	-0.3642(5)	0.1209(3)	0.080
C38	0.9159(5)	-0.2999(6)	0.0957(3)	0.076

Tab. 2. Fraktionelle Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter der Kristallstruktur der Verbindung 2

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	U(eq.)
SB1	1.14941(2)	0.06522(4)	0.47705(1)	0.043
SB2	0.76171(2)	0.11037(4)	0.12789(1)	0.039
CL1	1.2129(1)	0.0326(2)	0.57385(6)	0.061
CL2	1.05830(9)	-0.1621(2)	0.47027(6)	0.067
CL3	1.2839(1)	-0.0548(2)	0.45375(7)	0.103
CL4	0.64073(9)	0.1351(1)	0.17910(6)	0.063
CL5	0.78940(9)	-0.1533(1)	0.14856(6)	0.077
CL6	0.6567(1)	0.0573(2)	0.04230(6)	0.055
C11	1.1464(3)	0.3839(5)	0.3914(2)	0.036
C12	1.0532(3)	0.3853(5)	0.3994(2)	0.044
C13	0.9928(3)	0.2617(5)	0.38222(2)	0.046
C14	1.0234(3)	0.1374(5)	0.3543(2)	0.033
C15	1.1163(3)	0.1366(5)	0.3472(2)	0.043
C16	1.1768(3)	0.2580(5)	0.3654(2)	0.045
C17	0.9569(3)	0.0084(5)	0.3300(2)	0.041
C18	0.8729(3)	0.0628(6)	0.2856(2)	0.045
C21	0.9028(3)	0.1636(5)	0.2422(2)	0.035
C22	0.9692(3)	0.1131(6)	0.2112(2)	0.052
C23	0.9977(3)	0.2075(6)	0.1717(2)	0.061
C24	0.9623(3)	0.3559(6)	0.1620(2)	0.043
C25	0.8669(3)	0.3121(5)	0.2325(2)	0.040
C26	0.8960(3)	0.4070(5)	0.1930(2)	0.042
C27	0.9966(4)	0.4588(6)	0.1193(2)	0.056
C28	1.0299(4)	0.6166(6)	0.1436(3)	0.066
C31	1.0947(3)	0.6087(6)	0.2006(2)	0.048
C32	1.0704(4)	0.6837(6)	0.2455(3)	0.070
C33	1.1263(4)	0.6735(6)	0.2968(2)	0.067
C34	1.2103(3)	0.5859(5)	0.3061(2)	0.048
C35	1.2343(3)	0.5131(6)	0.2611(2)	0.054
C36	1.1783(3)	0.5235(6)	0.2095(2)	0.051
C37	1.2689(3)	0.5691(6)	0.3644(2)	0.051
C38	1.2115(4)	0.5209(6)	0.4094(2)	0.045
C41	0.0068(6)	0.1591(9)	-0.0037(3)	0.090
C42	0.0727(6)	0.063(1)	-0.0212(3)	0.098
C43	-0.0652(6)	0.093(1)	0.0161(4)	0.119

Tab. 3. Fraktionelle Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter der Kristallstruktur der Verbindung 3

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	U(eq.)
BI1	-0.63070(6)	0.16834(4)	0.17921(2)	0.081
BI2	0.02365(6)	-0.00330(5)	0.07403(2)	0.084
BI3	-0.50725(6)	-0.30049(4)	0.18299(2)	0.085
CL1	-0.4703(4)	0.2317(3)	0.2103(1)	0.097
CL2	-0.6192(5)	0.2150(3)	0.1041(2)	0.124
CL3	-0.7597(4)	0.2607(3)	0.1980(2)	0.131
CL4	0.0593(4)	-0.0808(3)	0.0113(2)	0.111
CL5	0.1955(4)	0.0584(3)	0.0619(2)	0.101
CL6	0.1105(5)	-0.0760(3)	0.1290(2)	0.146
CL7	-0.6305(4)	-0.3981(3)	0.1919(2)	0.127
CL8	-0.3474(4)	-0.3614(3)	0.2175(1)	0.093
CL9	-0.4641(6)	-0.3421(3)	0.1072(2)	0.087
C11	-0.586(1)	-0.002(1)	0.1919(5)	0.025
C12	-0.610(2)	0.012(1)	0.1453(5)	0.033
C13	-0.536(2)	0.054(1)	0.1217(6)	0.040
C14	-0.445(2)	0.081(1)	0.1424(6)	0.041
C15	-0.430(2)	0.069(1)	0.1889(6)	0.035
C16	-0.499(2)	0.031(1)	0.2112(6)	0.033
C17	-0.358(2)	0.126(1)	0.1191(7)	0.063
C18	-0.306(2)	0.093(1)	0.0782(6)	0.035
C21	-0.258(2)	0.029(1)	0.0892(6)	0.034
C22	-0.216(2)	0.007(1)	0.1306(6)	0.038
C23	-0.181(2)	-0.059(1)	0.1378(6)	0.034
C24	-0.180(2)	-0.104(1)	0.1024(6)	0.030
C25	-0.215(2)	-0.081(1)	0.0604(6)	0.039
C26	-0.252(2)	-0.018(1)	0.0539(6)	0.037
C27	-0.152(2)	-0.174(1)	0.1109(6)	0.043
C28	-0.263(2)	-0.217(1)	0.1110(6)	0.046
C31	-0.345(2)	-0.191(1)	0.1441(5)	0.030
C32	-0.449(2)	-0.170(1)	0.1291(6)	0.035
C33	-0.527(2)	-0.144(1)	0.1585(5)	0.030
C34	-0.502(1)	-0.1366(9)	0.2035(5)	0.026
C35	-0.397(1)	-0.157(1)	0.2198(5)	0.026
C36	-0.325(2)	-0.186(1)	0.1901(6)	0.034
C37	-0.583(1)	-0.107(1)	0.2379(5)	0.025
C38	-0.657(2)	-0.050(1)	0.2176(6)	0.041
C41	0.470(2)	0.153(1)	-0.0037(7)	0.049
C42	0.520(2)	0.101(1)	-0.0239(7)	0.063
C43	0.626(2)	0.108(1)	-0.0435(7)	0.058
C44	0.675(2)	0.172(1)	-0.0438(7)	0.052
C45	0.619(2)	0.225(1)	-0.0263(8)	0.072
C46	0.518(3)	0.214(2)	-0.0044(9)	0.086

T. Probst, O. Steigemann, J. Riede, H. Schmidbaur

bzw. 3. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Aceton):  $\delta = 2.76$ , s, 12H,  $\text{CH}_2$ ; 6.61, s, 12H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ; 7.28, s, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_6$ . — IR (Hostaflon/Nujol):  $\tilde{\nu} = 3098 \text{ cm}^{-1}$ , 3073, 3043, 1962, 1815, 975, 922, 805, 675, 587, 463.

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{Bi}_3\text{Cl}_9 \times \text{C}_6\text{H}_6$  (1336.6) Ber. C 29.96 H 2.26 Cl 23.87  
Gef. C 27.11 H 2.39 Cl 21.11

#### Kristallstrukturanalysen

1:  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{AsCl}_3$ ,  $M_{\text{rel}} = 493.74$ , orthorhomatisch, Raumgruppe  $P2_12_1$ ,  $a = 10.235(1)$ ,  $b = 11.501(1)$ ,  $c = 19.330(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 2275.4 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $Q_{\text{ber}} = 1.441 \text{ gcm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo-}K_{\alpha}) = 18.52 \text{ cm}^{-1}$ , Syntax-P2<sub>1</sub>-Diffraktometer, Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ,  $T = -50^\circ\text{C}$ , 3981 gemessene, 3547 unabhängige Reflexe, 3218 "beobachtet" mit  $F_o \geq 4.0\sigma(F_o)$ , empirische Absorptionskorrektur ( $T = 0.83$ –1.00). Lösung durch Patterson-Methoden (SHELXS-86),  $R(R_w) = 0.034$  (0.034),  $w = 1/\sigma^2(F_o)$  für 253 verfeinerte Parameter (As, Cl, C anisotrop, H fixiert mit  $U_{\text{iso}} = 0.05 \text{ \AA}^2$ , SHELX-76),  $\Delta Q_{\text{fin}} = (\text{max}/\text{min}) = 0.54$ –0.44 e/ $\text{\AA}^3$ . Die absolute Konfiguration wurde durch Verfeinerung des inversen Datensatzes, die höhere R-Werte ergab [ $R(R_w) = 0.058$  (0.061)], festgelegt.

2:  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{Sb}_2\text{Cl}_6 \times \frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_6$ ,  $M_{\text{rel}} = 807.73$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 14.371(3)$ ,  $b = 8.716(2)$ ,  $c = 24.384(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 101.05(1)^\circ$ ,  $V = 3004.3 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $Q_{\text{ber}} = 1.786 \text{ gcm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo-}K_{\alpha}) = 21.77 \text{ cm}^{-1}$ , Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ,  $T = 21^\circ\text{C}$ , 7144 gemessene, 6533 unabhängige Reflexe, 5614 "beobachtet" mit  $F_o \geq 4.0\sigma(F_o)$ . Lösung durch direkte Methoden (SHELXS-86),  $R(R_w) = 0.036$  (0.038),  $w = 1/\sigma^2(F_o)$ , für 316 verfeinerte Parameter (Sb, Cl, C anisotrop, H fixiert mit  $U_{\text{iso}} = 0.05 \text{ \AA}^2$ , SHELX-76).  $\Delta Q_{\text{fin}}$  (max/min) = +0.57/–1.50 e/ $\text{\AA}^3$ .

3:  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{Bi}_3\text{Cl}_9 \times \text{C}_6\text{H}_6$ ,  $M_{\text{rel}} = 1336.59$ , orthorhomatisch, Raumgruppe  $Pbca$ ,  $a = 12.155(3)$ ,  $b = 20.523(3)$ ,  $c = 29.952(5) \text{ \AA}$ ,  $V = 7471.7 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $Q_{\text{ber}} = 2.376 \text{ gcm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo-}K_{\alpha}) = 144.29 \text{ cm}^{-1}$ , Syntax-P2<sub>1</sub>-Diffraktometer, Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ,  $T = -50^\circ\text{C}$ , 6276 gemessene, 5854 unabhängige Reflexe, 4135 "beobachtet" mit  $F_o \geq 4.0\sigma(F_o)$ , empirische Absorptionskorrektur ( $T = 0.19$ –1.00). Lösung durch direkte Methoden (SHELXS-86),  $R(R_w) = 0.066$  (0.052),  $w = 1/\sigma^2(F_o)$ , für 229 verfeinerte Parameter (Bi, Cl anisotrop, C isotrop, H vernachlässigt, SHELX-76),  $\Delta Q_{\text{fin}}$  (max/min) = +3.29/–2.90 e/ $\text{\AA}^3$ . Die hohen R-Werte und die großen Standardabweichungen sind auf die mäßige Kristallqualität und die hohe Absorption zurückzuführen.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturen sind auf Anfrage beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54980, der Namen der Autoren und des Zeitschriftenzitats erhältlich.

#### CAS-Registry-Nummern

1: 132020-93-0 / 2: 132020-94-1 / 3: 132020-95-2 /  $\text{AsCl}_3$ : 7784-34-1 /  $\text{SbCl}_3$ : 10025-91-9 /  $\text{BiCl}_3$ : 7787-60-2 /  $(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2)_3$ : 283-80-7

<sup>1)</sup> C. L. Coulter, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr.* **16** (1963) 667.  
<sup>2)</sup> C. Elschenbroich, R. Möckel, U. Zenneck, *Angew.Chem.* **90** (1978) 560; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 531.

<sup>3)</sup> H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, G. Reber, G. Müller, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1108; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 1089; *Organometallics* **5** (1986) 1647; *Helv. Chim. Acta* **69** (1986) 1742; H. Schmidbaur, W. Bublak, M. W. Haenel, B. Huber, G. Müller, *Z. Naturforsch.* **43b** (1988) 702; H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, J. Hofmann, G. Müller, *Chem. Ber.* **122** (1989) 265.

<sup>4)</sup> H. C. Kang, A. W. Hanson, B. Eaton, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 1979; A. Renault, C. Cohen-Addad, *Acta Crystallogr. Sect. C* **41** (1985) 773; H. Schmidbaur, R. Hager, B. Huber, G. Müller, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1341.

- <sup>5)</sup> H. Schmidbaur, R. Hager, B. Huber, G. Müller, *Angew. Chem.* **99** (1987) 354; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 338; T. Probst, O. Steigelmann, J. Riede, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **102** (1990) 1471; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 1397.
- <sup>6)</sup> C. Cohen-Addad, P. Baret, P. Cheautemps, J.-L. Pierre, *Acta Crystallogr. Sect. C* **39** (1983) 1346.
- <sup>7)</sup> C. Elschenbroich, J. Schneider, M. Wünsch, J.-L. Pierre, P. Baret, P. Cheautemps, *Chem. Ber.* **121** (1988) 177.
- <sup>8)</sup> H. Schmidbaur, R. Nowak, A. Schier, J. M. Wallis, B. Huber, G. Müller, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1829; H. Schmidbaur, R. Nowak, O. Steigelmann, G. Müller, *ibid.* **120** (1987) 1837 und **123** (1990) 1221.
- <sup>9)</sup> D. Mootz, V. Händler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **533** (1986) 23; dort weitere Literatur.
- <sup>10)</sup> H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **97** (1985) 983; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 893.

[388/90]