

sollte, stieß wiederum auf eine die erreichbare Genauigkeit beeinträchtigende Fehlordnung.

Die Röntgen-Aufnahmen zeigen neben scharfen ($h-k=3n$) auch diffuse ($h-k \neq 3n$) Reflexe – ein Hinweis auf kooperative Fehlordnung oder eine „Order-Disorder“ (OD)-Struktur. Die Symmetrie ist hexagonal (Laue-Gruppe 6/mmm). Die Strukturbestimmung ging lediglich von den scharfen Reflexen aus (102 Daten, $\text{Cu}_{K\alpha}$, $\theta_{\text{max}} = 70^\circ$, Diffraktometer). Die mit ihnen definierte Überlagerungsstruktur besitzt die Gitterkonstanten $A=4.554$ und $C=11.766 \text{ \AA}$ und enthält $2/3$ Moleküle in der Elementarzelle. Von den aufgrund der einzigen Auslöschung OKL mit $L=2n$ möglichen drei Raumgruppen $P6_3mc$, $P6_3c$ und $P6_3/mmc$ wurde die letzte, zentrosymmetrische, angenommen, um die noch relativ beste Voraussetzung zur Auflösung der Überlagerungsstruktur zu schaffen. Die Symmetrie des Moleküls wurde damit allerdings von vornherein zu $\bar{6}m2-D_{3h}$ festgelegt. Aus der Bestimmung und Verfeinerung der Atomlagen, die nach üblichen Methoden durchgeführt werden konnten, resultierten die folgenden plausiblen Bindungslängen und -winkel: $\text{Si}-\text{N}=1.68$, $\text{Si}-\text{Cl}=2.03 \text{ \AA}$; $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}=131$ und damit $\text{N}-\text{Si}-\text{N}=109$ sowie $\text{Cl}-\text{Si}-\text{Cl}=103^\circ$ mit Standardabweichungen von ca. 0.01 \AA und 1° (R-Faktor 0.093).

Die Moleküle bilden um 60° gegeneinander verdrehte Schichten senkrecht zur c-Achse. Dabei kann ohne Einfluß auf die interatomaren Abstände und Winkel zwischen direkt benachbarten Schichten auf eine Schicht A eine Schicht B' oder eine Schicht C' folgen (siehe Abb.; der

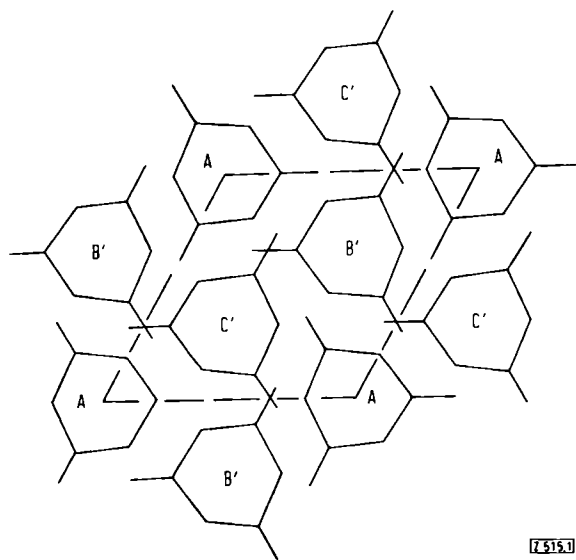


Abb. Zur Fehlordnung von Hexachlorcyclotrisilazan.

Strich hinter einem Buchstaben soll die Verdrehung gegenüber der Ausgangsschicht kennzeichnen; der eingezeichnete Rhombus ist die Basisfläche der durch alle Reflexe definierten Elementarzelle). Stapelfehler dieser Art geben der Struktur ihren OD-Charakter.

Eingegangen am 23. August 1971 [Z 515]

[1] U. Wannagat, J. Herzig u. H. Bürger, J. Organometal. Chem. 23, 373 (1970).

[2] U. Wannagat, P. Schmidt u. M. Schulze, Angew. Chem. 79, 409 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 446 (1967).

[3] H. Bürger, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 3, 43 (1967).

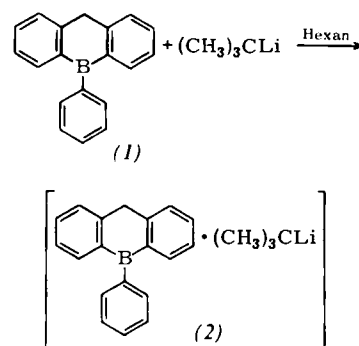
Darstellung des 9-Phenyl-9-boraanthracen-Anions^[**]

Von Peter Jutzi^[*]

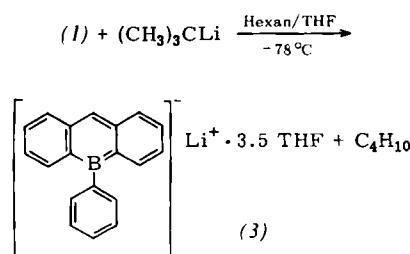
Bindungstheoretisch interessante π -Bindungen zwischen Bor und Kohlenstoff sind noch nahezu unbekannt: Erst vor kurzem gelang die Darstellung eines sehr instabilen 9-Boraanthracen-Dimethylsulfan-Adduktes^[1] sowie des freien^[2] und komplexgebundenen^[3] 1-Phenyl-1-borabenzol-Anions^[11].

Bei der Umsetzung von 9-Phenyl-9,10-dihydro-9-boraanthracen (1)^[4] mit tert.-Butyllithium können abhängig von den Reaktionsbedingungen verschiedenartige Produkte entstehen:

In Hexan als Lösungsmittel bilden die Reaktanden fast quantitativ das Lewis-Säure-Base-Paar (2), welches sich als sehr reaktionsfähiges, kristallines Produkt isolieren läßt^[5].



In Hexan-Tetrahydrofuran-Mischung (1:1) wird hingegen (1) in 10-Stellung metalliert; aus dem zunächst entstehenden Öl kristallisiert das orangerote Ionenpaar (3) mit dem 9-Phenyl-9-boraanthracen-Anion.



(3) ist unter Schutzgas recht stabil, zersetzt sich aber bei Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit. Die koordinierten THF-Moleküle können auch durch mehrstündige Druckverminderung (≈ 1 Torr) nicht entfernt werden: Das Verhältnis $\text{THF}/\text{Li}=3.5/1$ bleibt unverändert. Die Struktur von (3) geht aus spektroskopischen Daten hervor. So zeigt das ^1H -NMR-Spektrum (Tab.) das geforderte Verhältnis für die verschiedenen Protonensorten. Eine erwartete Signalverschiebung zu höherem Feld für $\text{C}_{10}-\text{H}$ in (3) wird durch Anisotropie- oder schwache Ringstrom-Effekte weitgehend kompensiert. Auch die diamagnetische Verschiebung der THF-Protonen in (3) läßt sich aufgrund von Anisotropie- oder Ringstrom-Effekten interpretieren. Die durch die π -Bindung verursachte höhere Elektronendichte am sp^2 -hybridisierten Boratom in (3) und die damit

[*] Dr. P. Jutzi
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Landwehr

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

verbundene Übernahme einer negativen Partialladung zeigen sich sehr deutlich beim Vergleich der ^{11}B -NMR-Spektren^[6] von (1) und (3) (Tab.): Im Anion ist das Resonanzsignal um 68 ppm zu höherem Feld verschoben.

Tabelle. ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren von Tetrahydrofuran, (1) und (3).

Verbindung	Phenyl-H	$\text{C}_{10}\text{-H}$	THF-Protonen α	β	^{11}B
THF	—	—	—3.52	—1.43	—
(1)	—(8.10–6.91)	—4.14	—[7]	—	—58
(3)	—(7.83–6.89)	—4.05	—3.10	—1.28	+10

Ca. 30-proz. Lösungen in C_6D_6 ; chemische Verschiebungen in ppm von TMS, intern, bzw. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, mit negativen Vorzeichen zu niedrigeren Feldstärken.

In Abbildung 1 sind die Elektronenanregungsspektren des 9-Boraanthracen-Dimethylsulfan-Komplexes^[1] und von (3) aufgeführt. Der charakteristische Kurvenverlauf ist bei beiden Verbindungen nahezu identisch, im Falle von (3) allerdings längerwellig verschoben.

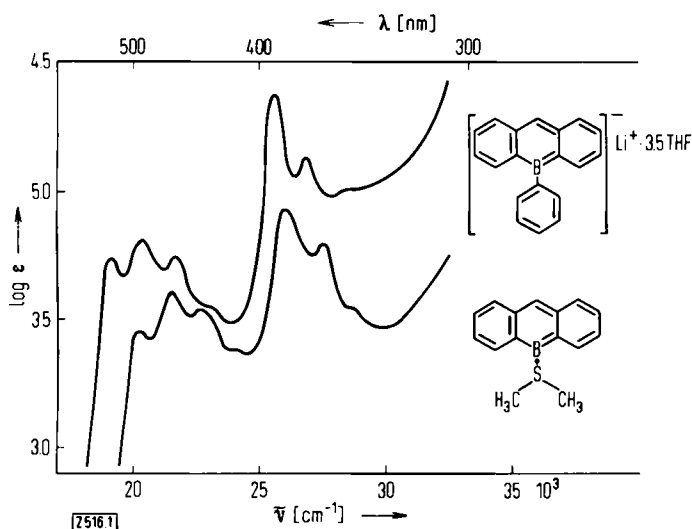


Abb. 1. Elektronenanregungsspektren des 9-Boraanthracen-Dimethylsulfan-Komplexes und von (3), gemessen in Tetrahydrofuran [8].

[1] P. Jutzi, Int. Symp. Chem. Nonbenzenoid Aromatic Compounds, Sendai (Japan) 1970, Abstr. S. 147.

[2] A. J. Ashe, III u. P. Shu, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1804 (1971).

[3] G. E. Herberich, G. Greiß u. H. F. Heil, Angew. Chem. 82, 838 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 805 (1970).

[4] P. Jutzi, Chem. Ber. 104, 1455 (1971).

[5] Strukturbeweis von (2) durch Elementaranalyse, ^1H -NMR-Spektrum sowie chemische Reaktionen.

[6] Herrn Dipl.-Chem. B. Wrackmeyer, Universität München, danke ich für die Aufnahme der ^{11}B -NMR-Spektren.

[7] Ein Addukt aus (1) und THF kann weder isoliert noch spektroskopisch nachgewiesen werden.

[8] Wegen der besonders in verdünnten Lösungen extremen Empfindlichkeit von (3) ist eine Parallelverschiebung der Extinktionskurve längs der Ordinate nicht auszuschließen.

[9] P. de Koe u. F. Bickelhaupt, Angew. Chem. 79, 533 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 567 (1967).

[10] P. Jutzi u. K. Deuchert, Angew. Chem. 81, 1051 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 991 (1969); H. Vermeer u. F. Bickelhaupt, Angew. Chem. 81, 1052 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 992 (1969).

[11] Anmerkung bei der Korrektur (1. 12. 1971): Inzwischen gelang auch der UV-spektroskopische Nachweis eines in Lösung vorliegenden 9-Mesityl-9-boraanthracen-Anions: R. Van Veen u. F. Bickelhaupt, J. Organometal. Chem. 30, C 51 (1971).

Die Strukturen der langwelligen Absorptionsmaxima in den Spektren von Anthracen (^1La -Bande), 9-Phosphanthracen^[9], 9-Arsaanthracen^[10] und den 9-Boraanthracen-Systemen sind sehr ähnlich und ein Indiz für vergleichbare 14π -Elektronen-Systeme. Die in der genannten Reihenfolge auftretende bathochrome Verschiebung der Farbkurven ist vermutlich auf die abnehmende Elektronegativität der Heteroelemente in 9-Stellung zurückzuführen.

Eingegangen am 24. August 1971 [Z 516]

Struktur von $(\text{CH}_3\text{OBC}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$, einem Derivat des aromatischen Hydridoborinat-Ions^[**]

Von Gottfried Huttner und Bernhard Krieg^[*]

Derivate des mit Benzol isoelektronischen Hydridoborinat-Ions, $[\text{HBC}_5\text{H}_5]^-$, wurden erstmals von Herberich et al.^[1] als π -Liganden in Kobalt-Komplexen stabilisiert. Vor kurzem wurde auch über die Synthese des freien 1-Phenyl-1-borabenzol-Anions berichtet^[2]. Wir untersuchten die Struktur von Bis(methoxo-borinato)kobalt, um nachzuprüfen, ob der Ligand über alle sechs Ringatome an das Metall gebunden ist, oder ob das Boratom – ähnlich wie die Methylengruppe in π -Cyclohexadienyl-Metall-Komplexen – an der Metall-Ligand-Bindung unbeteiligt bleibt.

Bis(methoxo-borinato)kobalt^[3], $[(\text{CH}_3\text{OBC}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]$ (1), kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$ mit $a = 6.76$, $b = 8.14$, $c = 11.61 \text{ \AA}$; $\beta = 99.73^\circ$; $Z = 2$; $d_{\text{exp}} = 1.444$ ^[4], $d_{\text{ber}} = 1.440 \text{ g cm}^{-3}$. 3715 von Null verschiedene Röntgen-Beugungsintensitäten wurden von zwei verschiedenen Kristallen auf einem Zweikreis-Diffraktometer gesammelt. Die Daten wurden nach Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur auf eine gemeinsame Skala gebracht ($R_1 = 3.0\%$). Es verblieben danach 932 unabhängige, von Null verschiedene Strukturfaktoren. Die Struktur wurde mit Fourier-Methoden gelöst und nach der Methode der kleinsten Quadrate bis zu einem Übereinstimmungsfaktor $R_1 = 0.044$ verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden lokalisiert, ihre Parameter angepaßt. Die Abbildung zeigt das Ergebnis der Analyse, die Tabelle enthält die wichtigsten innermolekularen Abstände und Winkel.

Die kristallographische Symmetrie des Moleküls ist C_i ($\bar{1}$), da das Co-Atom ein Inversionszentrum in der Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$ besetzt. Der sechsgliedrige Ring hat innerhalb der Fehlergrenzen Spiegelsymmetrie (Spiegelebene durch C3, B und Co), er ist nicht streng eben gebaut: Die Ringatome liegen abwechselnd oberhalb und unterhalb der besten durch sie gelegten Ebene. Die einzelnen Abweichungen sind signifikant, aber dem Betrage nach gering (0.02 \AA im Mittel). Es ergibt sich so eine Sesselkonformation, die durch Torsionswinkel von im Mittel 5.3° charakterisiert ist (Tab.). Die C—C-Abstände im Ring sind alle annähernd gleich und liegen mit 1.400 \AA (Mittelwert) in dem Bereich, der für das delokalisierte System von komplexgebundenen Cyclohexadienyl-Liganden typisch ist (1.401 \AA in Tricarbonyl- π -cyclohexadienyl-mangan^[5]). Anders als in Cyclo-

[*] Dr. G. Huttner und Dipl.-Chem. B. Krieg
Anorganisch-chemisches Laboratorium
der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[**] 2. Mitteilung der Reihe: Übergangsmetall-Komplexe cyclischer π -Liganden. Wir danken der Bayerischen Akademie der Wissenschaften für Rechenzeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Sachmittel. – 1. Mitteilung: G. Huttner u. B. Krieg, Angew. Chem. 83, 541 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 512 (1971).