

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,  $Cu_{K\alpha}$ ,  $\theta_{\max}=70^\circ$ , Diffraktometer). Die mit ihnen definierte Überlagerungsstruktur besitzt die Gitterkonstanten  $A=4.554$  und  $C=11.766 \text{ \AA}$  und enthält  $\frac{2}{3}$  Moleküle in der Elementarzelle. Von den aufgrund der einzigen Auslösung OKL mit  $L=2n$  möglichen drei Raumgruppen  $P6_3mc$ ,  $P\bar{6}2c$  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.  $0.01 \text{ \AA}$  und  $1^\circ$  (R-Faktor 0.093).

Die Moleküle bilden um  $60^\circ$  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

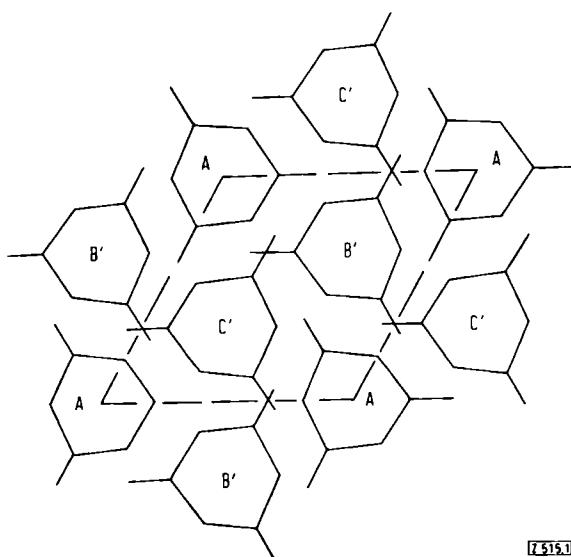


Abb. Zur Fehlordnung von Hexachlorcyclotrisilazan.

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).

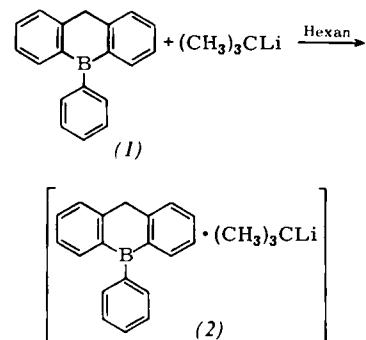
## Darstellung des 9-Phenyl-9-boraanthracen-Anions<sup>[\*\*]</sup>

Von Peter Jutzi<sup>[\*]</sup>

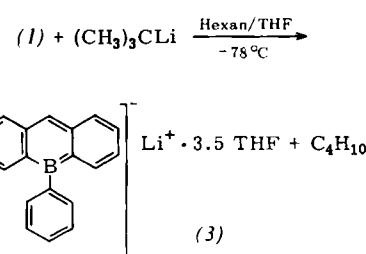
Bindungstheoretisch interessante  $\pi$ -Bindungen zwischen Bor und Kohlenstoff sind noch nahezu unbekannt: Erst vor kurzem gelang die Darstellung eines sehr instabilen 9-Boraanthracen-Dimethylsulfan-Adduktes<sup>[1]</sup> sowie des freien<sup>[2]</sup> und komplexgebundenen<sup>[3]</sup> 1-Phenyl-1-borabenzol-Anions<sup>[1,1]</sup>.

Bei der Umsetzung von 9-Phenyl-9,10-dihydro-9-boraanthracen (1)<sup>[4]</sup> mit tert.-Butyllithium können abhängig von den Reaktionsbedingungen verschiedene 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<sup>[5]</sup>.



In Hexan-Tetrahydrofuran-Mischung (1:1) wird hingegen (1) in 10-Stellung metalliert; aus dem zunächst entstehenden Öl kristallisiert das orangefarbene 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 ( $\approx 1$  Torr) nicht entfernt werden: Das Verhältnis THF/Li = 3.5/1 bleibt unverändert. Die Struktur von (3) geht aus spektroskopischen Daten hervor. So zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tab.) das geforderte Verhältnis für die verschiedenen Protonensorten. Eine erwartete Signalverschiebung zu höherem Feld für  $C_{10}-\text{H}$  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  $\pi$ -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  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren<sup>[6]</sup> von (1) und (3) (Tab.): Im Anion ist das Resonanzsignal um 68 ppm zu höherem Feld verschoben.

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

Verbindung	Phenyl-H	$\text{C}_{10}\text{-H}$	THF-Protonen $\alpha$	$\beta$	$^{11}\text{B}$
THF	—	—	—	—	—
(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  $\text{C}_6\text{D}_6$ ; chemische Verschiebungen in ppm von TMS, intern, bzw.  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , mit negativen Vorzeichen zu niedrigen Feldstärken.

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

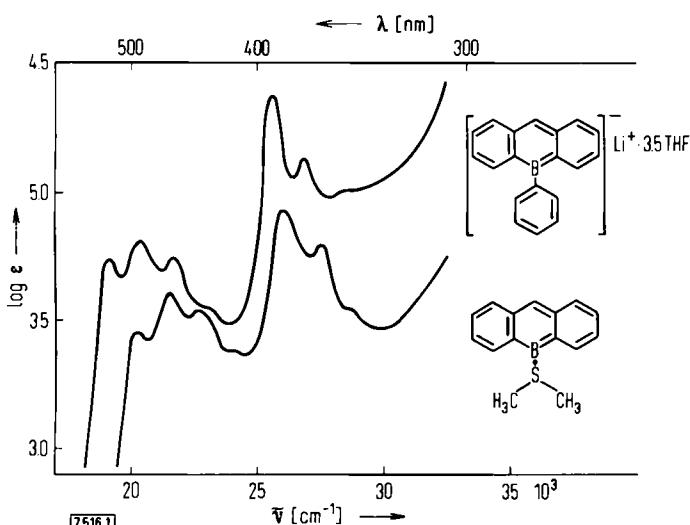


Abb. 1. Elektronenanregungsspektren des 9-Boraanthracen-Dimethylsulfan-Komplexes und von (3), gemessen in Tetrahydrofuran [8].

- [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,  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sowie chemische Reaktionen.
- [6] Herrn Dipl.-Chem. B. Wrackmeyer, Universität München, danke ich für die Aufnahme der  $^{11}\text{B}$ -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 ( $^1\text{La}$ -Bande), 9-Phosphanthracen<sup>[9]</sup>, 9-Arsaanthracen<sup>[10]</sup> und den 9-Boraanthracen-Systemen sind sehr ähnlich und ein Indiz für vergleichbare  $14\pi$ -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<sup>[\*\*]</sup>

Von Gottfried Huttner und Bernhard Krieg<sup>[†]</sup>

Derivate des mit Benzol isoelektronischen Hydridoborinat-Ions,  $[\text{HBC}_5\text{H}_5]^-$ , wurden erstmals von Herberich et al.<sup>[11]</sup> als  $\pi$ -Liganden in Kobalt-Komplexen stabilisiert. Vor kurzem wurde auch über die Synthese des freien 1-Phenyl-1-borabenzol-Anions berichtet<sup>[12]</sup>. 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  $\pi$ -Cyclohexadienyl-Metall-Komplexen – an der Metall-Ligand-Bindung unbeteiligt bleibt.

Bis(methoxo-borinato)kobalt<sup>[3]</sup>,  $[(\text{CH}_3\text{OBC}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]$  (1), kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P}2_1/c$  mit  $a = 6.76$ ,  $b = 8.14$ ,  $c = 11.61 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 99.73^\circ$ ;  $Z = 2$ ;  $d_{\text{exp}} = 1.444$ <sup>[4]</sup>,  $d_{\text{ber}} = 1.440 \text{ g cm}^{-3}$ . 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  $C_i$  (1), da das Co-Atom ein Inversionszentrum in der Raumgruppe  $\text{P}2_1/c$  besetzt. Der sechsgliedrige Ring hat innerhalb der Fehlertgrenzen Spiegelsymmetrie (Spiegelebene durch  $\text{C}_3$ , 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 ( $0.02 \text{ \AA}$  im Mittel). Es ergibt sich so eine Sesselkonformation, die durch Torsionswinkel von im Mittel  $5.3^\circ$  charakterisiert ist (Tab.). Die C–C-Abstände im Ring sind alle annähernd gleich und liegen mit  $1.400 \text{ \AA}$  (Mittelwert) in dem Bereich, der für das delokalisierte System von komplexgebundenen Cyclohexadienyl-Liganden typisch ist ( $1.401 \text{ \AA}$  in Tricarbonyl- $\pi$ -cyclohexadienyl-mangan<sup>[5]</sup>). 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  $\pi$ -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).