

Experimentelles

Stöchiometrische Mengen der Elemente werden unter Argon in einer Quarzbombe mit Korundeinsatz auf 1150 °C erhitzt, 1 h bei dieser Temperatur gehalten und dann in Schritten von ca. 100 °C/h abgekühlt. Aus den homogenen Reguli lassen sich plättchenförmige Kristalle brechen.

Eingegangen am 8. November 1979 [Z 490]

- [1] H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, Angew. Chem. 85, 742 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 694 (1973).
- [2] (1): monoklin, Raumgruppe C2/c, $Z=4$, $a=920.5(4)$, $b=1683.2(5)$, $c=737.6(4)$ pm, $\beta=122.46(3)^\circ$; Vierkreisdiffraktometer Stoe Stadi 4, 836 symmetrieanabhängige Reflexe, $R=0.056$.
 (2): monoklin, Raumgruppe P2₁/c, $Z=4$, $a=763.1(5)$, $b=1851.2(7)$, $c=743.9(5)$ pm, $\beta=111.88(8)^\circ$; Vierkreisdiffraktometer CAD 4, 867 symmetrieanabhängige Reflexe, $R=0.101$. – Lösung mit direkten Phasenbestimmungsmethoden [Programm SHEL-X-76, G. M. Sheldrick (1976), unveröffentlicht].

Bortrifluorid: Kristallstruktur einer metastabilen Phase^[**]

Von Dietrich Mootz und Michael Steffen^[†]

Die trigonal-planare Molekülstruktur von Bortrifluorid und der B—F-Abstand von 1.31 Å wurden durch Spektroskopie und Elektronenbeugung an der Gasphase direkt bestimmt^[1]. Wir berichten über das Ergebnis einer Kristallstrukturbestimmung dieser einfachen Verbindung.

Die Einkristallzucht auf einem Diffraktometer in zugeschmolzener Glaskapillare erfolgte durch langsames Abkühlen im Kaltgasstrom auf -131 °C ($F_p = -127.1$ °C). Bei dieser Temperatur wurden auch alle Röntgenbeugungsmessungen durchgeführt. Sie ergaben die monokline Raumgruppe P2₁/c, die Gitterkonstanten $a=4.779$, $b=14.00$, $c=7.430$ Å, $\beta=107.60^\circ$ und acht Moleküle BF₃ in der Elementarzelle^[2].

Die Moleküle sind planar; die nicht für thermische Bewegung korrigierten B—F-Abstände und die FBF-Winkel streuen zwischen 1.26 und 1.31 Å (Mittelwert 1.287 Å) bzw. zwischen 118 und 122°. Bei Berücksichtigung auch intermolekularer B...F-Kontakte zwischen 2.68 und 2.71 Å haben die Boratome trigonal-bipyramidal Koordination (Abb. 1).

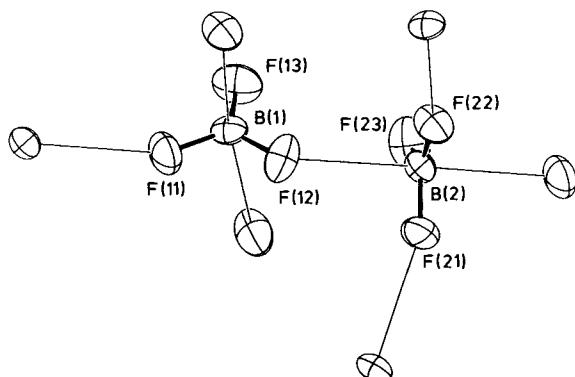


Abb. 1. Die beiden unabhängigen BF₃-Moleküle mit intermolekularen B...F-Kontakten (Zeichenprogramm ORTEP).

Jedes Molekül ist über solche Kontakte insgesamt mit vier von ihm unabhängigen Molekülen verknüpft, wodurch ein

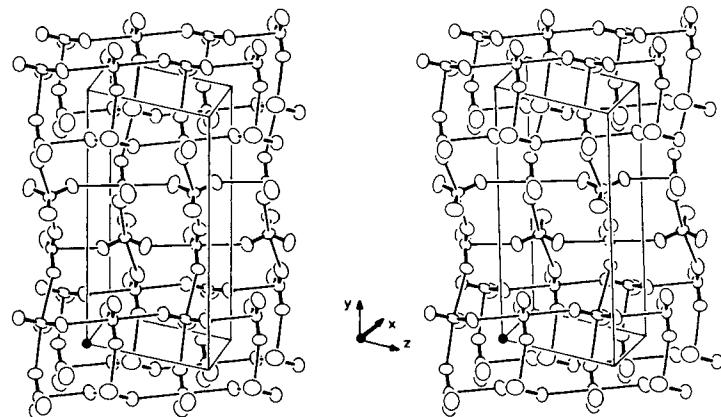


Abb. 2. Stereoskopische ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von BF₃.

dreidimensionaler Packungsverband entsteht (Abb. 2). Verknüpfte Moleküle sind zueinander immer ungefähr senkrecht, da die beiden unabhängigen Moleküle ungefähr senkrecht und parallel zur b-Achse angeordnet sind. In jedem Molekül nimmt ein Fluoratom an der Verknüpfung nicht teil.

Diese Kristallstruktur unterscheidet sich somit grundsätzlich von der der übrigen Trihalogenide des Bors mit paralleler Anordnung von nur zwei Molekülen in einer hexagonalen Elementarzelle^[3]. Darauf sowie insbesondere auf deutliche Wechselwirkungen von acht Molekülen pro Zelle im Bortrifluorid ließen bereits IR- und Raman-Kristallspektren schließen^[4,5]. Der gleiche Zellinhalt resultierte auch aus Einkristall-Filmaufnahmen bei -173 °C^[5], mit ähnlichen Gitterkonstanten wird das Kristallsystem aber als triklin beschrieben. Durch Röntgen-Pulveraufnahmen (Guinier-Simon-Technik) konnten wir bei -147 °C eine enantiotrope Phasenumwandlung beobachten. Die hier vorgestellte Kristallstruktur ist die einer weiteren, metastabilen Phase.

Eingegangen am 1. Oktober 1979,
in geänderter Fassung am 26. März 1980 [Z 487]

- [1] Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Bd. 53, Borverbindungen Teil 19, S. 49–62, Springer-Verlag, Berlin 1978.
- [2] Vierkreisdiffraktometer Syntex P2, mit modifizierter Kühlleinrichtung LT-1. Wegen raschen Zerfalls der Kristalle Messungen an drei verschiedenen Individuen. $M_{K_{\text{eff}}}$, ω -Scan, $2\theta_{\max} = 50^\circ$, 842 Reflexe, davon 650 beobachtete ($|F| > 3\sigma_F$). Programmsystem MULTAN 78 und EXTL, $R_1 = 0.096$.
- [3] M. A. Ring, J. D. H. Donnay, W. S. Koski, Inorg. Chem. 1, 109 (1962).
- [4] D. Dows, J. Chem. Phys. 31, 1637 (1959).
- [5] O. S. Binbreck, J. K. Brandon, A. Anderson, Can. J. Spectrosc. 20, 52 (1975).

Hexakis(dimethylamino)cyclohexaboran, eine Bor(I)-Verbindung ohne Elektronenmangel

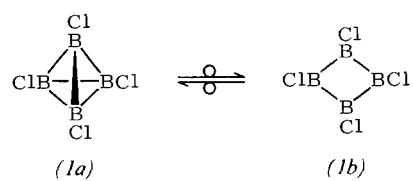
Von Heinrich Nöth und Hans Pommerening^[†]
Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Molekülstrukturen von Bor(I)-Verbindungen im festen Zustand enthalten gewöhnlich B_n-Polyedergerüste: B₄Cl₄ ein Tetraeder (1a)^[1a], B₈Cl₈ ein quadratisches Antiprisma^[1b], (BCl)₁₀(CH)₂ sowie B₁₂H₂⁺ ein Ikosaeder^[1c,d]. Überraschenderweise zeigt jedoch B₄Cl₄ in Lösung ein ¹¹B-NMR-Signal bei $\delta = 85$ rel. BF₃·OEt₂^[2a], was gegen eine *closso*-Struktur, aber für dreifach koordiniertes Bor spricht (Analogen gilt für B₄Br₄^[2b]). Nach Williams^[3] könnte B₄Cl₄

[†] Prof. Dr. H. Nöth, Dr. H. Pommerening
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[**] Prof. Dr. D. Mootz, Dipl.-Chem. M. Steffen
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

daher in Lösung die Vierring-Struktur (1b) annehmen. Wird diese Vermutung durch weitere Befunde erhärtet, dann wäre in der Borchemie erstmals eine Polyeder-Ring-Umlagerung



nachgewiesen^[4]. Offenbar ist weder der Energieunterschied zwischen den beiden Strukturisomeren besonders groß, noch die zur Umlagerung aufzubringende Aktivierungsenergie. Zur Stabilisierung von *cyclo*-B₄Cl₄ (1b) könnten schwache BCl- π -Bindungen beitragen. Somit sollten Dimethylamino-gruppen, die zu stärkeren π -Wechselwirkungen mit Bor fähig sind, das monocyclische Isomer begünstigen. Schon *Urry et al.*^[5] vermuteten, daß das Produkt der Dimethylaminolyse von B₄Cl₄ eine Ringstruktur besitzt, da im IR-Spektrum die für das B₄-Tetraeder typischen Banden fehlten; die eindeutige Charakterisierung des mutmaßlichen B₄[N(CH₃)₂]₄ steht noch aus.

Die Enthalogenierung von (Dialkylamino)borchloriden mit Na/K-Legierung führt zu Produkten mit B—B-Bindungen^[6a], von denen die ersten vier Glieder der Reihe B_n[N(CH₃)₂]_{n+2} (n=2–5) vollständig charakterisiert wurden; für die Bildung höherer Glieder gibt es Hinweise^[6b].

Wir fanden nun, daß aus Destillationsrückständen bei der Enthalogenierung von [(CH₃)₂N]₂BCl langsam orangefarbene Prismen kristallisieren, Fp=163 °C (Zers.). Ihre Lösung in [D₈]-Toluol zeigt ein einziges ¹¹B-NMR-Signal bei δ =65. Ebenso erscheint nur ein ¹H- und ein ¹³C-NMR-Signal (δ =2.87 bzw. 46.65). Im Massenspektrum tritt bei *m/e*=330 ein für sechs B-Atome charakteristisches Isotopenmuster auf. Daraus ist auf die Zusammensetzung B₆[N(CH₃)₂]₆ mit Bor der Koordinationszahl 3 zu schließen, denn im gleichen δ (¹¹B)-Bereich (59–60) liegt die Resonanz der (CH₃)₂NB(B)₂-Gruppen von B₃[N(CH₃)₂]₅ und B₄[N(CH₃)₂]₆^[6b]. Die cyclische Struktur der neuen Verbindung wurde durch die Röntgen-Strukturanalyse bestätigt.

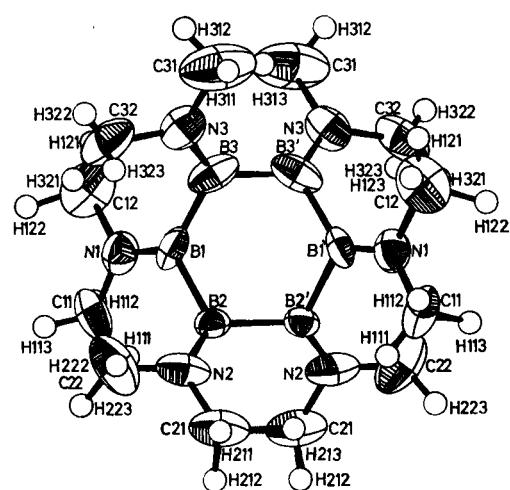


Abb. 1. Molekülstruktur von Hexakis(dimethylamino)cyclohexaboran im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm]: B1B2 170.4 (13), B1B3 177.8(9), B3B3' 167.6(10), B1N1 139.7(5), B2N2 139.0(7), B3N3 140.7(7); Bindungswinkel [$^{\circ}$]: B2B1B3 112.2(6), B1B2B2' 109.2(5), B1B3B3' 111.1(5), B2B1N1 121.8(7), B3B1N1 124.9(7), B1B2N2 124.0(5), B2'B2N2 125.9(5), B1B3N3 123.1(5), B3'B3N3 124.5(5). Der Winkel zwischen den Ebenen durch B1B2B3 und B2B2'B3B3' beträgt 57.6°; die C₂NB-Ebenen sind gegen die NBB₂-Ebenen um ca. 65° verdrillt.

cyclo-B₆[N(CH₃)₂]₆ kristallisiert monoklin (Raumgruppe C2^[7]), $a=951.9(9)$, $b=1747.9(11)$, $c=713.8(4)$ pm, $\beta=108.77(6)$ °, $Z=2$, $\rho_{\text{ber}}=0.974$ g·cm⁻³. Abbildung 1 zeigt die ORTEP-Zeichnung eines Moleküls, das im festen Zustand die Symmetrie der Punktgruppe C₂, in Lösung nach den NMR-Spektren jedoch eine höhere Symmetrie (D_{3d}) besitzen muß.

Alle B- und N-Atome sind planar koordiniert. Die Verdrillung der C₂NB-Ebenen gegen die NBB₂-Ebenen (Abb. 1) ermöglicht starke, wenngleich nicht optimale BN(pp) π -Bindungen. Dementsprechend ist der mittlere BN-Abstand mit 140 pm länger als die kürzesten bekannten BN-Abstände (136 pm) in Monoaminoboranen. Die im festen Zustand ungleich langen B—B-Bindungen entsprechen mit ihrem Mittelwert Abständen, wie sie bei anderen Sechsringssystemen mit B—B-Bindungen (170 pm) gefunden wurden^[8].

Der B₆-Ring hat Sesselkonformation. Damit weist B₆[N(CH₃)₂]₆ auch im festen Zustand keine Strukturmerkmale einer Elektronenmangelverbindung auf, was auf die relativ starke BN(pp) π -Bindung zurückzuführen ist. Strukturell gleicht das Cyclohexaboranderivat den Radialenen^[9a], insbesondere dem isoelektronischen C₆(CHCH₃)₆, dessen C₆-Ring ebenfalls nicht planar ist, sondern Sesselkonformation aufweist^[9b]. Ein genauer Vergleich der beiden isosteren Systeme wird wertvolle Informationen über die Molekülzustände der Borverbindung liefern. Diese eröffnet den Zugang zu weiteren Derivaten, da sich R₂N-Gruppen leicht substituieren lassen.

Arbeitsvorschrift

Von 8.2 g eines Destillationsrückstandes, der bei der Herstellung von B₂[N(CH₃)₂]₄ aus 87.6 g CIB[N(CH₃)₂] mit 25.6 g Na/K-Legierung (1:3) in 350 ml Hexan erhalten wurde, destilliert man noch B₃[N(CH₃)₂]₅ und B₄[N(CH₃)₂]₆^[6b] ab. Aus dem braunen, zähölichen Rückstand schieden sich während vier Monaten ca. 30 mg dunkelorange Kristalle ab, die nach Dekantieren und Waschen mit kaltem Pentan bei 163–165 °C schmolzen.

Eingegangen am 12. März 1980 [Z 486]

- [1] a) *M. Atoji, W. N. Lipscomb*, J. Chem. Phys. 21, 172 (1953); Acta Crystallogr. 6, 547 (1953); b) J. Chem. Phys. 31, 601 (1959); c) *L. I. Zakharkin, G. G. Zhigareva*, Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim. 1965, 932; d) *J. Wunderlich, W. N. Lipscomb*, J. Am. Chem. Soc. 82, 4427 (1960).
- [2] a) *T. Davan, J. A. Morrison*, Inorg. Chem. 18, 3194 (1979); b) *W. Haubold*, persönliche Mitteilung (Oktober 1979).
- [3] *R. E. Williams*, IMEBORON IV, Snowbird, Juli 1979.
- [4] Vgl. dazu auch Berechnungen der relativen Stabilität von B₂C₄H₆ als Diboracyclohexadien und als *nido*-Tetracarbahexaboran: *R. N. Camp, D. S. Marynick, G. D. Graham, W. N. Lipscomb*, J. Am. Chem. Soc. 100, 6781 (1978) und Versuche von *P. Binger*, Tetrahedron Lett 24, 2675 (1966). – Anmerkung bei der Korrektur: Nach *D. A. Kleier, J. Bicerano, W. N. Lipscomb*, Inorg. Chem. 19, 216 (1980), kann quadratisches B₄H₄ bzw. B₄F₄ ein stabiles Zwischenprodukt der entarteten Umlagerung von tetrahedro-B₄H₄ bzw. -B₄F₄ sein.
- [5] *G. Urry, A. G. Garrett, H. I. Schlesinger*, Inorg. Chem. 2, 396 (1963).
- [6] a) *R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Peterson, H. Steinberg*, J. Am. Chem. Soc. 82, 6242 (1960); *H. Nöth, W. Meister*, Chem. Ber. 94, 509 (1961); b) *K. H. Hermannsdörfer, E. Matejčíková, H. Nöth*, ibid. 103, 516 (1970).
- [7] Nach den systematischen Auslöschen (hhl mit $h+k=2n$) waren die Raumgruppen C₂/m, C₁ und C₂ zu berücksichtigen. Obwohl die Statistik die zentrosymmetrische Raumgruppe C₂/m nahelegte, verfeinerte das Strukturmodell (mit 807 Struktur faktoren $I>3.29\sigma(I)$) nur in C₂. Mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Nichtwasserstoffatome und isotropen ($B=8$) für alle H-Atome konvergierte die BLOCK-Verfeinerung bei $R_1=R_2=0.07$. Die vollständige Liste aller Strukturparameter ist von den Autoren erhältlich.
- [8] *H. Nöth, H. Fußstetter, H. Pommerening, T. Taeger*, Chem. Ber. 113, 342 (1980).
- [9] a) *F. P. van Remortere, F. P. Boer*, Angew. Chem. 81, 567 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 597 (1969); b) *H. Hopff, A. K. Wick*, Helv. Chim. Acta 44, 19 (1961); *E. Weltin, F. Gerson, J. N. Murrell, E. Heilbronner*, ibid. 44, 1400 (1961).