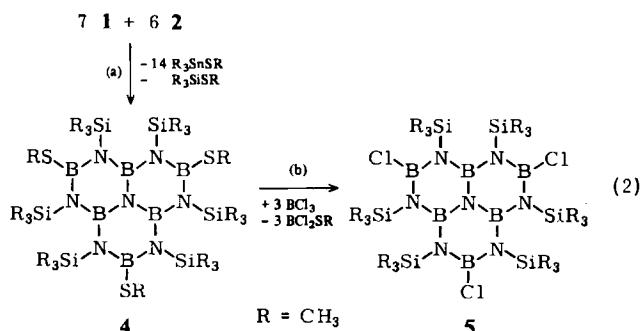
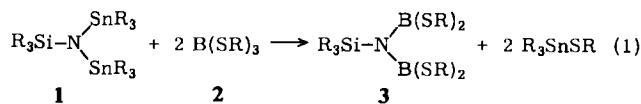


Synthese und Struktur eines B₆N₇-Phenalens**

Von *Theo Gasparis-Ebeling* und *Heinrich Nöth**

Anellierte polycyclische Arene sind Stufen auf dem Weg von Benzol zu Graphit. Aus der dazu isoelektronischen Reihe von BN-Heterocyclen sind nur B_3N_3 -Benzol (Borazin)^[1] und B_5N_5 -Naphthalin^[2] sowie das Bornitrid (BN)_{...} bekannt^[3]. Wir fanden nun einen überraschend einfachen Zugang zu einem weiteren anellierten BN-System, einem B_6N_7 -Phenalen.

Bei der Umsetzung des Distannylamins **1** mit Tris(methylthio)boran **2** erwarteten wir das Diborylamin **3**. Die bei 50°C beginnende, bei 110°C durchgeführte Reaktion ergibt aber in Gegenwart eines großen Überschusses von **2** gemäß (2a) das Derivat **4** eines B₆N₇-Phenalens^[4], aus dem durch weitere Umsetzung mit BCl₃ nach (2b) unter selektiver Abspaltung der Methylthio-Reste das Derivat **5** entsteht.



Die Verbindung **4** tritt im 70eV-Massenspektrum als intensives Molekülion mit korrektem Isotopenmuster auf. Obwohl **4** und **5** je zwei Sätze magnetisch nichtäquivalenter B-Atome enthalten, beobachtet man bei Raumtemperatur im ^{11}B -NMR-Spektrum (64.3 MHz) jeweils nur ein Signal (**4**: $\delta^{11}\text{B} = 39.4$, $w_{1/2} = 530$ Hz, asymm.; **5**: $\delta^{11}\text{B} = 31.5$, $w_{1/2} = 320$ Hz)¹⁵¹. Der Strukturvorschlag für **4** und **5** wird jedoch eindeutig durch die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren gestützt (**4**: $\delta^1\text{H} = 0.29$, 2.26 (3:1), $\delta^{13}\text{C} = 4.61$, 13.31; **5**: $\delta^1\text{H} = 0.39$, $\delta^{13}\text{C} = 4.61$).

Die Röntgen-Strukturanalyse^[6] an 4 ergab die Punktgruppe C₃; die dreizähliges Drehachse des Moleküls fällt mit der dreizähligen kristallographischen Achse zusammen. Obwohl alle Ringatome als sp²-hybridisiert anzusehen sind, ist das B₆N₇-Gerüst nicht planar (vgl. Abb. 1). Dies lässt sich vor allem auf die sperrigen Trimethylsilylgruppen zurückführen, deren Wirkungsradien sich bei Planarität beachtlich überschneiden würden: die Normalen zu den B₂NSi-Ebenen schließen einen Winkel von 94.7° ein. Der zentrale BN-Abstand entspricht dem für Borazine gefundenen^[7]. Mit Ausnahme von B2-N1' sind alle übrigen BN-Abstände, insbesondere die BN(Si)-Abstände zum Atom B1, länger als der zentrale BN-Abstand. Damit verbunden ist eine Aufweitung des exocyclischen N2-B1-N1-Winkels, ferner größere endocyclische Diederwinkel (N1-B1-N-B1' 18.5°, N2-B1-N-B1' 15.8°, N-B1-N1-Si1 122.8°, N2-B1-N1-Si1 - 59.1°, N-B1-N2-Si2 126.9°, N1-B1-N2-

[*] Prof. Dr. H. Nöth, Dipl.-Chem. T. Gasparis-Ebeling
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[**] Beiträge zur Chemie des Bors, 144. Mitteilung. – 143. Mitteilung: C. K. Narula, H. Nöth, *Inorg. Chem.*, im Druck.

Si2 – 51.2°, N1-B1-N2-B2 148.6°, N1'-B2-N2-B1 17.9°, S-B2-N2-Si2 39.2°, S-B2-N1'-Si1' 39.0°). Die BN- π -Wechselwirkung sollte daher in diesem Bereich des 14 π -Elektronensystems im Vergleich zu den zentralen BN-Bindungen schwächer sein. Die Struktur entspricht somit einer ste-risch stark belasteten Peripherie, die an eine „normale“ Zentraleinheit gebunden ist.

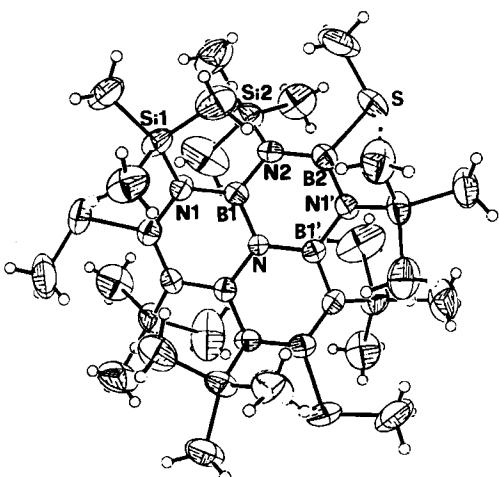


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Moleküstruktur von 4 im Kristall. Ausgewählte Bindungsängen [Å] und -winkel [°]: N-B1 1.443(2), B1-N1 1.450(4), B1-N2 1.471(5), B2-N1' 1.434(4), N2-B2 1.448(5), B2-S 1.855(5), N1-Si1 1.788(3), N2-Si2 1.767(3); B1-N-B1' 120.0(1), N-B1-N1 116.7(3), N-B1-N2 117.5(2), N1-B1-N2 125.7(2), N2-B2-S 123.4(2), N2-B2-N1' 122.6(3), N1'-B2-S 113.9(3), B1-N1-Si1 121.0(2), B1-N1-B2' 115.7(2), Si1-N-B2' 119.0(2), B1-N2-B2 113.7(2), B1-N2-Si2 116.5(2), B2-N2-Si2 126.2(2).

5 bietet sich als vorteilhaftes Edukt für die Synthese der Stammverbindung $B_6N_5H_9$ mit Phenalengerüst an; an ihr könnte unter anderem geprüft werden, ob das unsubstituierte Molekül im Gegensatz zu 4 planar ist.

Eingegangen am 7. Dezember 1983,
in veränderter Fassung am 27. Januar 1984 [Z 648]

- [1] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., 1. Suppl., Bd. 2*, Springer-Verlag, Berlin 1980, S. 110ff.; *ibid. Bd. 51*, 1978, S. 25ff.

[2] A. W. Laubengayer, P. C. Moews, R. F. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 1337; L. J. Turbini, R. F. Porter, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 1252.

[3] Vgl. [1a], S. 1ff.

[4] *2,3,5,6,8,9-Hexahydro-2,5,8-tris(methylthio)-1,3,4,6,7,9-hexakis(trimethylsilyl)-1H,4H,7H-1,3,4,6,7,9,9b-heptazza-2,3a,5,6a,8,9a-hexabora-phenalen* 4: Zu 27.8 g (20 mmol) $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{SnMe}_3)_2$ 1 in 50 mL Toluol werden bei -20°C 11.41 g (75 mmol) $\text{B}(\text{SMes})_2$ 2 getropft. Nach 2 d Röhren bei Raumtemperatur und einwöchigem Erhitzen unter Rückfluß werden alle flüchtigen Komponenten des Reaktionsgemisches bei $30^\circ\text{C}/1$ Torr abgezogen. Umkristallisiertes festes Rückstands aus Pentan liefert 6.15 g (86%) 4, $\text{Fp} = 345^\circ\text{C}$. 4 wurde durch Elementaranalyse, Massenspektrum und NMR-Spektren charakterisiert; 5 nur NMR-spektroskopisch, $\text{Fp} > 300^\circ\text{C}$.

[5] Für BN_2 -Gruppen in Borazinen beträgt $\delta^{11}\text{B} = 29$, für SBN_2 -Gruppen findet man Werte von 36–37, für CIBN_2 -Gruppen Werte von ca. 31.

[6] $\text{C}_2\text{H}_{63}\text{B}_6\text{N}_2\text{Si}_6\text{S}_3$, $M_r = 743.4$; $a = b = 20.236(5)$, $c = 18.839(5)$ Å, $V = 6680.9$ Å 3 , $Z = 6$, hexagonale Aufstellung, Raumgruppe R3c. Mo α -Strahlung, Graphit-Monochromator, empirische Absorptionskorrektur, Scan-Breite 0.7°, variable Meßgeschwindigkeit (2.3–29.3°/min); 5767 gemessene Reflexe im Bereich $2.5 < \theta < 50^\circ$, 2408 symmetrieunabhängige Reflexe, Strukturlösung mit direkten Methoden. Anisotrope Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome, isotrope der H-Atome, mit berechneten Atomlagen (aus Differenz-Fourier-Synthese 17 H-Atomlagen lokalisiert), $R = 0.0422$ für 174 freie Parameter, $R_w = 0.0415$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50692, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[7] Borazin: BN 1.435 Å; W. Harsberger, G. Lee, R. F. Porter, S. H. Bauer, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 1683; *B,B'B''-Tris(dimethylamino)borazin*: BN_{rdo} 1.433, BN_{exo} 1.429 Å; H. Hess, B. Reiser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 381 (1971) 91.