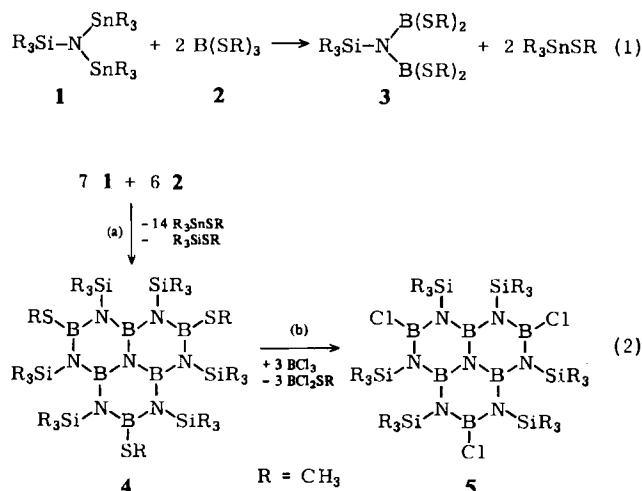


# Synthese und Struktur eines B<sub>6</sub>N<sub>7</sub>-Phenalens\*\*

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<sub>3</sub>N<sub>3</sub>-Benzol (Borazin)<sup>[1]</sup> und B<sub>5</sub>N<sub>5</sub>-Naphthalin<sup>[2]</sup> sowie das Bornitrid (BN)<sub>∞</sub> bekannt<sup>[3]</sup>. Wir fanden nun einen überraschend einfachen Zugang zu einem weiteren anellierten BN-System, einem B<sub>6</sub>N<sub>7</sub>-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 B<sub>6</sub>N<sub>7</sub>-Phenalens<sup>[4]</sup>, aus dem durch weitere Umsetzung mit BCl<sub>3</sub> 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 <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum (64.3 MHz) jeweils nur ein Signal (**4**: δ<sup>11</sup>B = 39.4, w<sub>1/2</sub> = 530 Hz, asymm.; **5**: δ<sup>11</sup>B = 31.5, w<sub>1/2</sub> = 320 Hz)<sup>[5]</sup>. Der Strukturvorschlag für **4** und **5** wird jedoch eindeutig durch die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren gestützt (**4**: δ<sup>1</sup>H = 0.29, 2.26 (3:1), δ<sup>13</sup>C = 4.61, 13.31; **5**: δ<sup>1</sup>H = 0.39, δ<sup>13</sup>C = 4.61).

Die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[6]</sup> an **4** ergab die Punktgruppe C<sub>3</sub>; die dreizählige Drehachse des Moleküls fällt mit der dreizähligen kristallographischen Achse zusammen. Obwohl alle Ringatome als sp<sup>2</sup>-hybridisiert anzusehen sind, ist das B<sub>6</sub>N<sub>7</sub>-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 B<sub>2</sub>NSi-Ebenen schließen einen Winkel von 94.7° ein. Der zentrale BN-Abstand entspricht dem für Borazine gefundenen<sup>[7]</sup>. 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-

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 14π-Elektronensystems im Vergleich zu den zentralen BN-Bindungen schwächer sein. Die Struktur entspricht somit einer sterisch stark belasteten Peripherie, die an eine „normale“ Zentraleinheit gebunden ist.

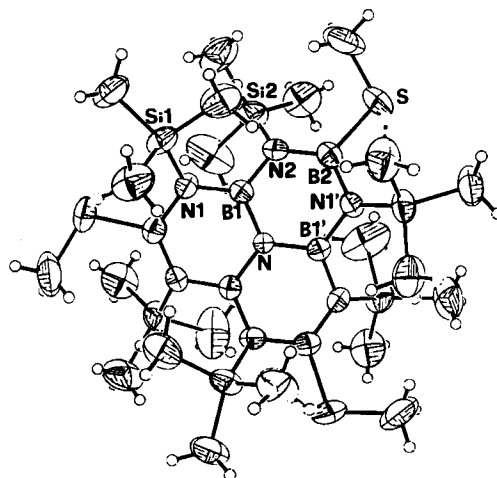


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Molekülstruktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N-B1 1.443(2), B1-N1 1.450(4), B1-N2 1.471(5), B2-N1' 1.434(4), N2-B2 1.448(5), B2-S 1.855(5), N1-Si1 1.788(3), N2-Si2 1.767(3); B1-N-B1' 120.0(1), N-B1-N1 116.7(3), N-B1-N2 117.5(2), N1-B1-N2 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<sub>6</sub>N<sub>7</sub>H<sub>9</sub> 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-heptaaza-2,3a,5,6a,8,9a-hexabora-phenalen **4**: Zu 27.8 g (20 mmol) Me<sub>3</sub>SiN(SnMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; **1** in 50 mL Toluol werden bei -20°C 11.41 g (75 mmol) B(SMe)<sub>3</sub> **2** getropft. Nach 2 d Rühren bei Raumtemperatur und einwöchigem Erhitzen unter Rückfluß werden alle flüchtigen Komponenten des Reaktionsgemisches bei 30°C/1 Torr abgezogen. Umkristallisieren des festen Rückstands aus Pentan liefert 6.15 g (86%) **4**, Fp = 345°C. **4** wurde durch Elementaranalyse, Massenspektrum und NMR-Spektren charakterisiert; **5** nur NMR-spektroskopisch, Fp > 300°C.
- [5] Für BN<sub>3</sub>-Gruppen in Borazinen beträgt δ<sup>11</sup>B = 29, für SBN<sub>2</sub>-Gruppen findet man Werte von 36–37, für CIBN<sub>2</sub>-Gruppen Werte von ca. 31.
- [6] C<sub>21</sub>H<sub>63</sub>B<sub>6</sub>N<sub>7</sub>Si<sub>6</sub>S<sub>3</sub>, M<sub>r</sub> = 743.4; a = b = 20.236(5), c = 18.839(5) Å, V = 6680.9 Å<sup>3</sup>, Z = 6, hexagonale Aufstellung, Raumgruppe R3c. MoKα-Strahlung, Graphit-Monochromator, empirische Absorptionskorrektur, Scan-Breite 0.7°, variable Meßgeschwindigkeit (2.3–29.3°/min); 5767 gemessene Reflexe im Bereich 2.5 < 2θ < 50°, 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<sub>w</sub> = 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'-Tris(dimethylamino)borazin: BN<sub>endo</sub> 1.433, BN<sub>exo</sub> 1.429 Å; H. Hess, B. Reiser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 381 (1971) 91.

[\*] 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.