

- K. D. Carlson, U. Geiser, H. H. Wang, A. M. Kini, M.-H. Whangbo, *Organic Superconductors, Synthesis, Structure, Properties and Theory*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, USA, **1992**.
- [6] J. H. Perlstein, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 534–549; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 519–554.
- [7] a) R. Bachmann, C. Burda, F. Gerson, M. Scholz, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 1458–1465; b) I. Bernal, P. H. Rieger, G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 1489–1495; c) R. M. Dessau, S. Shih, *ibid.* **1970**, *53*, 3169–3172.
- [8] a) J. E. Frey, A. M. Andrews, S. D. Combs, S. P. Edens, J. J. Puckett, R. E. Seagle, L. A. Torreano, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6460–6466; b) K. Hafner, K.-L. Moritz, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1961**, *650*, 92–96; c) K. Hafner, K.-L. Moritz, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 918.
- [9] I. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, VCH, Weinheim, **1990**.
- [10] a) K. Hafner, H. Wedes, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1957**, *606*, 90–99; b) K. Hafner, C. Bernhard, R. Müller, *ibid.* **1961**, *650*, 35–39; c) K.-P. Zeller, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, Vol. 5/2c, **1985**, S. 127–418.
- [11] M. Römer, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, **1977**.
- [12] a) T. Nozoe, S. Seto, S. Matsumura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1962**, *35*, 1990–1998; b) M. K. O. Goltz, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, **1986**.
- [13] Für alle beschriebenen Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.
- [14] R. N. McDonald, H. E. Petty, N. C. Wolfe, J. V. Paukstelis, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1877–1887.
- [15] R. C. Wheland, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3926–3930.
- [16] Simulationsspektren wurden mit einem Computerprogramm der Firma Bruker für isotrope Dublettradikale ( $S=1/2$ ) basierend auf der Zeeman- und der Hyperfeinwechselwirkung erhalten. Die ENDOR-Spektren ermöglichen die Bestimmung der beiden Protonenhyperfeinkopplungen, die in der Simulation vorgegeben wurden. Mit diesen Computersimulationen wurden dann die Stickstoffkopplungen unter Berücksichtigung der Symmetrie und der berechneten Spindichten ermittelt. Die Gesamtbreite des ESR-Spektrums ließ bereits vermuten, daß nur kleine Stickstoffkopplungen vorliegen können: H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, *Electron Nuclear Double Resonance Spectroscopy of Radicals in Solution*, VCH, Deerfield Beach, FL, USA, **1988**.
- [17] Für die Durchführung der Pulver-Leitfähigkeitsmessungen danken wir Herrn Dipl.-Ing. J. Leuninger, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz.

## Ein zwei Nichtmetallzentren koordinierender Porphyrinligand: Synthese und Struktur eines Komplexes aus einem Porphyrin und einem koordinierten $\text{B}_2\text{O}_2$ -Ring

Warwick J. Belcher, Matthias Breede,  
Penelope J. Brothers\* und Clifton E. F. Rickard

Die ausgesprochen häufige Verwendung von Porphyrinliganden in der Komplexchemie erklärt sich zum Teil dadurch, daß im Zentrum der quadratisch-planaren  $\text{N}_4$ -Anordnung mit einem Abstand von  $2 \text{ \AA}$  zu den Stickstoffatomen viele Elemente in unterschiedlichen Oxidationsstufen gebunden

[\*] Dr. P. J. Brothers, Dr. W. J. Belcher, M. Breede, Prof. C. E. F. Rickard  
Department of Chemistry, University of Auckland  
Private Bag 92019, Auckland (Neuseeland)  
E-mail: p.brothers@auckland.ac.nz

werden können. Selbst Elemente mit sehr viel größerem Radius bilden Komplexe, in denen sich das koordinierende Atom außerhalb der Ebene befindet. Auch kleine Atome können koordiniert werden. Dabei wird der Ligand verzerrt und die Porphyrinöffnung komprimiert. Wir konnten kürzlich zeigen, daß mit Bor ein Porphyrinkomplex<sup>[1]</sup> erhältlich ist, bei dem zwei Borzentren einer  $\text{F}-\text{B}-\text{O}-\text{B}-\text{F}$ -Einheit, die durch die Öffnung eines Porphyrinringes eingefädelt ist, wobei jedes Borzentrum von zwei verschiedenen Stickstoffzentren des Porphyrins koordiniert wird. Ein Borzentrum liegt dabei annähernd in der Ligandenebene, während sich das andere deutlich außerhalb der Ebene befindet. Insgesamt ist der Komplex  $C_s$ -symmetrisch. Die Produkte  $[\text{B}_2\text{OF}_2(\text{ttp})]$  **1** ( $\text{ttp} = \text{Dianion von } 5,10,15,20\text{-Tetra-}p\text{-tolylporphyrin}$ ) und  $[\text{B}_2\text{OF}_2(\text{tpClpp})]$  **2** ( $\text{tpClpp} = \text{Dianion von } 5,10,15,20\text{-Tetra-}p\text{-chlorphenylporphyrin}$ ) wurden durch Umsetzung von  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  mit den freien Porphyrinbasen  $\text{H}_2\text{por}$  ( $\text{por} = \text{ttp}$ ,  $\text{tpClpp}$ ) in Gegenwart von Wasserspuren hergestellt. Die Struktur von **2** konnte röntgenographisch bestimmt werden.<sup>[1]</sup>

Die entsprechende Reaktion von  $\text{BCl}_3 \cdot \text{MeCN}$  mit  $\text{H}_2\text{ttp}$  in Chlorbenzol<sup>[2]</sup> mit Spuren von Wasser ist komplizierter als die von  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ . Zunächst fällt ein blaugrüner Feststoff aus, der hochreaktiv ist und die gebundene Einheit unter Bildung der freien Porphyrinbase abgibt, wenn man ihn in neutralen oder sauren Lösungsmitteln auflöst. Chromatographiert man eine Lösung des Feststoffs in Dichlormethan an basischem Aluminiumoxid, erhält man  $[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_2(\text{ttp})]$  **3**. Diese Verbindung ist zum fluorhaltigen **1** analog, enthält aber anstelle der Fluoratome zwei Hydroxygruppen.<sup>[1]</sup>

Der blaugrüne Niederschlag, der sich bei der Reaktion von  $\text{BCl}_3 \cdot \text{MeCN}$  mit  $\text{H}_2\text{tp}$  bildet, ist in  $\text{CDCl}_3$ -Lösung einige Minuten stabil – ausreichend, um ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufnehmen zu können. Demzufolge ist das Produkt höher-symmetrisch als  $[\text{B}_2\text{OX}_2(\text{tp})]$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{OH}$ ), und die Tolylmethylengruppen bedingen zwei Singulets im Verhältnis von 1:1. Durch sorgfältige Kontrolle der Reaktionsbedingungen und Verwendung von  $\text{H}_2\text{tpClpp}$  sowie des Solvens Benzol war es möglich, nach Umlaufkristallisation aus  $\text{BCl}_3 \cdot \text{MeCN}$ -gesättigtem  $\text{CHCl}_3$  Kristalle des blaugrünen Produkts zu isolieren. Der Röntgenstrukturanalyse zufolge liegt ein zweiter Strukturtyp für Borporphyrine und auch ein neuer Koordinationstyp für Porphyrinliganden vor.<sup>[3]</sup>

Im kristallinen  $[\text{B}_2\text{O}_2(\text{BCl}_3)_2(\text{tpClpp})]$  **4** werden die Borzentren der  $\text{B}_2\text{O}_2$ -Vierringe, die sich in den Öffnungen der Porphyrinmoleküle befinden, von den Stickstoffatomen des Porphyrins koordiniert, wobei die  $\text{B}_2\text{O}_2$ -Ringebenen rechte Winkel mit den Ligandebenen bilden (Abb. 1). Zwei Stickstoffatome koordinieren je zwei Boratome, die annähernd coplanar zum Porphyrinring angeordnet sind. Jedes Brückensauerstoffatom koordiniert ein  $\text{BCl}_3$ -Molekül. Die Kristalle enthalten zwei unabhängige Molekülhälften, die über ein Symmetriezentrum vervollständigt werden. Im  $\text{B}_2\text{O}_2$ -Ring gibt es zwei geringfügig verschiedene B-O-Abstände, die durchschnittlich 1.49(2) Å betragen. Der B1-B1'-Abstand beträgt etwa 2.1 Å, während die B2-Atome der  $\text{BCl}_3$ -Moleküle 1.49(2) Å von den Sauerstoffatomen entfernt sind.

Damit die beiden Boratome in der Porphyrinebene liegen können, hat sich der Makrocyclus entlang einer Achse

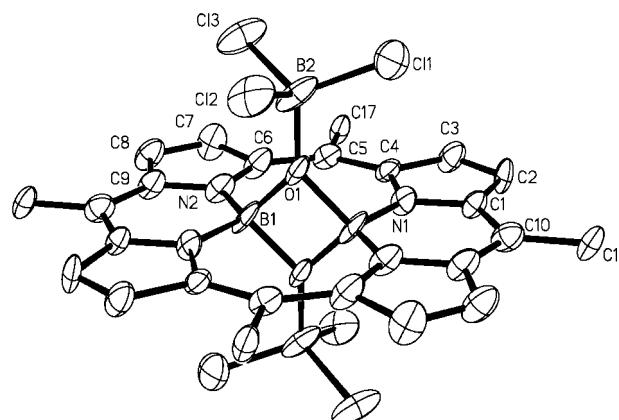


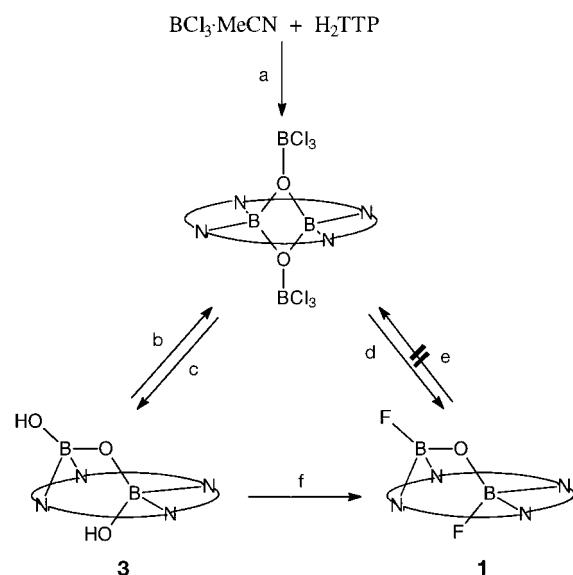
Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall. Die *p*-Chlorphenylgruppen sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für eines der beiden unabhängigen Moleküle in der Elementarzelle: B1-O1 1.508(12), B1-O1' 1.498(13), B2-O1 1.496(13), B1-N1 1.455(14), B1-N2 1.47(2), N2-C6 1.382(13), C6-C5 1.432(14), C5-C4 1.429(13), C4-N1 1.358(12), N1-C1 1.393(11), C1-C10 1.396(14), C10-C9' 1.420(14), C9-N2 1.383(12); B1-O1-B1' 98.8(7), O1-B1-O1' 91.2(7), B1-O1-B2 136.2(7), B1'-O1-B2 134.9(7), N1-C4-C5 132.1(9), C4-C5-C6 136.8(10), C5-C6-N2 132.6(9), N1-C1-C10 120.5(9), C1-C10-C9' 121.3(8), C10'-C9-N2 119.5(9).

verlängert, so daß die Öffnung rechteckig anstatt quadratisch ist. Die N1-N2-Abstände in der B-B-Richtung betragen im Mittel 3.63 Å; verglichen mit den N1-N2'-Abständen innerhalb des N-B-N-Chelattrings (2.49 Å) sind sie demnach um über 1.1 Å länger. Diese Verlängerung hat einen Einfluß auf die Bindungswinkel an C4, C5 und C6, die auf über 130° aufgeweitet sind, während die Winkel an C1, C10 und C9 Werte aufweisen, die nahe bei dem erwarteten Wert von 120° liegen (Abb. 1). Die Bindungslängen in den N1-C4-C5-C6-N2- und den N1-C1-C10-C9'-N2'-Bereichen des Porphyrins sind dagegen sehr ähnlich, was darauf hindeutet, daß nur die Bindungswinkel von dieser Dehnung betroffen sind. Das Porphyrin bleibt im wesentlichen planar, wobei die mittlere Abweichung von der durch die 24 Zentren aufgespannten Ebene weniger als 0.02 Å beträgt. Über die rechteckige Verzerrung eines planaren Porphyrins wurde schon einmal berichtet. Sie tritt in freien Porphyrinbasen auf, die sterisch anspruchsvolle Substituenten an der Peripherie aufweisen.<sup>[4]</sup> Diese Verzerrung von **4** ist ungewöhnlich, da sie von einer sterischen Hinderung innerhalb der Ligandöffnung und nicht etwa von einer sterischen Hinderung an der Ligandaußenseite verursacht wird. Außerdem ist **4** sehr stark verzerrt, denn im Vergleich mit zehnfach substituierten Porphyrinen,<sup>[4]</sup> in denen die Unterschiede der N-N-Abstände nur 0.4 Å betragen, weist **4** hierfür einen Wert von 1.1 Å auf.

Obwohl Borverbindungen – besonders anorganische Borate – mit sechsgliedrigen und sogar größeren Ringen bekannt sind, die alternierend Bor- und Sauerstoffatome enthalten,<sup>[5]</sup> gibt es nur von drei anderen Verbindungen Kristallstrukturen, die das Vorhandensein viergliedriger B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ringe belegen.<sup>[6–8]</sup> Von diesen, weist das Dimer [(Me<sub>2</sub>BOBMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[6]</sup> die größte Ähnlichkeit mit **4** auf, da es einen B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ring enthält, der vierfach koordinierte Boratome und dreifach koordinierte Sauerstoffatome aufweist, wobei die B-O- und die B-B-Abstände 1.580(1) bzw. 2.31 Å betragen. Von den vier

Strukturen<sup>[6–8]</sup> hat **4** die kürzesten B-O- und B-B-Abstände im B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ring, was wahrscheinlich das Ergebnis einer sterischen Hinderung durch die Porphyrinöffnung ist.

Die chemische Umwandlung der drei Borphyrinkomplexe **1**, **3** und [B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(BCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(tp)] ineinander ist in Schema 1 dargestellt. Die Verbindung [B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(BCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(tp)] und **3** können



Schema 1. Umwandlungen von **1**, **3** und [B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(BCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(tp)] (jeweils schematisch dargestellt). a) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl, H<sub>2</sub>O in Spuren, Rückfluß; b) BCl<sub>3</sub>·MeCN, Rückfluß; c) basisches Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; d) nBu<sub>4</sub>NF, THF; e) BCl<sub>3</sub>·MeCN, Rückfluß; f) BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>.

ineinander überführt werden, während **1** aus jede der beiden Komponenten synthetisierbar ist. Die Reaktion von **1** mit BCl<sub>3</sub>·MeCN liefert nur die unveränderten Reaktanten, was auf die Schwierigkeit hinweist, die stärkeren B-F-Bindungen zu spalten.

[B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(BCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(por)]-Verbindungen (por = tpp oder tpClpp) sind die einzigen Porphyrinkomplexe, bei denen kleine Ringe in den Porphyrinöffnungen enthalten sind und von den Stickstoffatomen koordiniert werden. Ein anderer porphyrinartiger Makrocyclus mit ähnlichem Strukturmotiv weist einen viergliedrigen, im rechten Winkel zur Ligandenöffnung koordinierten Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Ring auf. Dieser Makrocyclus besteht in diesem Fall aber aus sechs Pyrrolringen.<sup>[9]</sup> Am hier vorgestellten Diborporphyrinkomplex wird deutlich, daß ein konventionelles Porphyrin zwei Zentren in der Porphyrinbene koordinieren kann. Die Schlüsselmerkmale sind die Aufnahme des sehr kleinen Elements Bor und die bemerkenswerte tetragonale Aufweitung des Porphyrinliganden.

### Experimentelles

[B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(BCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(tp)]: Zu einer Lösung von H<sub>2</sub>tp (2.00 g, 3.0 mmol) in ungetrocknetem Chlorbenzol (25 mL) wurde BCl<sub>3</sub>·MeCN (5.00 g, 31.6 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde zum Entfernen von Chlorwasserstoff 6 h in einem trockenen Stickstoffstrom unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die dunkelviolette Lösung wurde blaugrün, und ein dunkler Feststoff begann auszufallen. Die Reaktionsmischung wurde zunächst auf Raumtemperatur und dann 18 h auf 4 °C gekühlt. Die dunkelvioletten Kristalle (2.36 g, 83 %) wurden isoliert und mit Hexan gewaschen. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 9.12 (AB-q, 8H, β-pyrrolisch), 8.31 (d,

4 H,  $^3J = 7.7$  Hz, *ortho*), 8.25 (d, 4 H,  $^3J = 7.7$  Hz, *ortho*), 7.73 (d, 4 H,  $^3J = 7.7$  Hz, *meta*), 7.59 (d, 4 H,  $^3J = 7.7$  Hz, *meta*), 2.79 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.72 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 128 MHz):  $\delta = -15.12$ ; UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\max} (\lg \epsilon) = 425$  (5.58), 559 (4.36), 610 (4.42) nm.

**4:** Die Verbindung wurde ähnlich wie  $[\text{B}_2\text{O}_2(\text{BCl}_3)_2(\text{ttp})]$  hergestellt, indem  $\text{H}_2\text{tpClpp}$  (1.5 g, 2.0 mmol) und  $\text{BCl}_3 \cdot \text{MeCN}$  (4 g, 25.3 mmol) in ungetrocknetem Benzol (60 mL) 12 h zum Sieden erhitzt wurden. Der dunkelgrüne Niederschlag wurde abfiltriert und in mit  $\text{BCl}_3 \cdot \text{MeCN}$  gesättigtem  $\text{CHCl}_3$  gelöst. Die Lösung wurde in einen Schlenk-Kolben filtriert und die Lösung bis an die Kristallisationsgrenze eingegangen. Der Kolben wurde auf 4°C gekühlt, und nach drei Wochen konnten dunkelgrüne, dichroitische Kristalle isoliert werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignete waren.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 9.17$  (AB-q, 8 H,  $\beta$ -pyrrolisch), 8.42 (d, 4 H,  $^3J = 7.8$  Hz, *ortho*), 8.30 (d, 4 H,  $^3J = 8.2$  Hz, *ortho*), 7.94 (d, 4 H,  $^3J = 7.9$  Hz, *meta*), 7.82 (d, 4 H,  $^3J = 7.6$  Hz, *meta*); UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\max} = 422$ , 556, 600 nm.

Eingegangen am 7. November 1997 [Z11125]

## Stichwörter:

Bor • N-Liganden • Porphyrine

- [1] W. J. Belcher, P. D. W. Boyd, P. J. Brothers, M. J. Liddell, C. E. F. Rikkard, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8416–8417.
- [2] C. Carrano, M. Tsutsui, *J. Coord. Chem.* **1977**, *7*, 125–130.
- [3] Kristallstrukturanalyse von **4**·2 $\text{CHCl}_3$ · $\text{C}_6\text{H}_6$ :  $\text{C}_{44}\text{H}_{24}\text{B}_4\text{Cl}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ ·2 $\text{CHCl}_3$ · $\text{C}_6\text{H}_6$ :  $M_r = 1355.26$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $T = 193$  K,  $a = 10.238(12)$ ,  $b = 10.272(3)$ ,  $c = 27.865(7)$  Å,  $\alpha = 97.33(2)$ ,  $\beta = 97.64(5)$ ,  $\gamma = 96.18(5)$ °,  $V = 2857(3)$  Å $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.575$  g cm $^{-3}$ ,  $F(000) = 1360$ . Die Kristalle wurden in mit  $\text{BCl}_3 \cdot \text{MeCN}$  gesättigtem  $\text{CHCl}_3$  gezüchtet, sie waren klein ( $0.20 \times 0.12 \times 0.12$  mm $^3$ ), von schlechter Qualität und beugten nur schwach, was sich einschränkend auf die Datenqualität und die Genauigkeit der Struktur auswirkt. Enraf-Nonius-CAD-4 Diffraktometer mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069$  Å). Insgesamt wurden 9008 Reflexe bis zu einem Winkel von  $2\theta = 50$ ° gesammelt. Semiempirische Absorptionskorrektur ( $\Psi$ -Scans,  $\mu = 0.81$  mm $^{-1}$ ,  $A_{\min}/A_{\max} = 0.907/0.922$ ). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und nach dem Kleinstes-Quadrat-Verfahren gegen  $F^2$  unter Verwendung des gesamten Datensatzes verfeinert. Die Elementarzelle enthält zwei unabhängige Molekülhälften, die über ein Symmetriezentrum vervollständigt werden, sowie zwei Chloroform- und ein Benzolmolekül pro Porphyrinmolekül. Alle Atome wurden anisotrop verfeinert und Wasserstoffatome wurden nach einem Reitermodell berücksichtigt. Die Verfeinerung konvergierte bei  $R = 0.0937$  für 4249 beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma I$ ) und  $wR2 = 0.2924$  für alle Daten. GOF ( $F^2$ ) = 0.973. Verwendete Programme: SHELXS (Strukturlösung) und SHELXL (Strukturverfeinerung). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100798“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [4] M. O. Senge, C. J. Medforth, T. P. Forsyth, D. A. Lee, M. M. Olmstead, W. Jentzen, R. K. Pandey, J. A. Shelnutt, K. M. Smith, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1149–1163, zit. Lit.
- [5] F. C. Hawthorne, P. C. Burns, J. D. Grice in *Reviews in Mineralogy, Vol. 33, Boron, Mineralogy, Petrology and Geochemistry* (Hrsg.: E. S. Grew, L. M. Anovitz), Mineralogical Society of America, Washington DC, **1996**, Kap. 2.
- [6] H. Borrman, A. Simon, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 180–181.
- [7] E. Hanecker, H. Nöth, U. Wietelmann, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1904–1910.
- [8] L. G. Vorontsova, O. S. Chizhov, L. S. Vasil'ev, V. V. Veselovskii, B. M. Mikhailov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1981**, 353–357.
- [9] S. J. Weghorn, J. L. Sessler, V. Lynch, T. F. Baumann, J. W. Sibert, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1089–1090.

## Ein neues „altes“ Natriumborid: verknüpfte pentagonale Bipyramiden und Oktaeder in $\text{Na}_3\text{B}_{20}^{**}$

Barbara Albert\*

Alkalimetallboride, deren Zusammensetzung und Struktur als gesichert gilt, sind rar. Dies liegt sowohl an Problemen bei der Synthese – Umsetzungen der niedrig schmelzenden Alkalimetalle mit Bor sind nicht einfach zu führen – als auch an Schwierigkeiten bei der Charakterisierung der üblicherweise nur in feinkristalliner Form herstellbaren Produkte. Man kennt nur eine Lithium-Bor-Verbindung, deren Existenz, Zusammensetzung und Struktur als gesichert gilt:  $\text{Li}_3\text{B}_{14}$ .<sup>[1]</sup> Außerdem soll es zwei Natriumboride geben, auf die hier näher eingegangen wird, sowie Kaliumhexaborid  $\text{KB}_6$ .<sup>[2]</sup>

Der Mangel an definierten binären Verbindungen im System Alkalimetall/Bor ist bedauerlich, denn gerade borreiche Metallboride weisen interessante chemische, mechanische und elektrische Eigenschaften auf. Außerdem ist die chemische Bindung in vielen Metallboriden, besonders in den wenigen bekannten Alkalimetallboriden, nicht ganz verstanden. Schließlich ist die interessante Strukturchemie dieser Festkörper, die die vielfältige Molekülchemie des Bors widerspiegelt und variiert ein Anlaß, sich mit diesen zu beschäftigen.

Bei den früher beschriebenen Produkten der Umsetzung von Natrium und Bor handelt es sich um die Verbindungen „ $\text{NaB}_6$ “<sup>[3]</sup> und  $\text{NaB}_{15}$ .<sup>[4]</sup> Während die Struktur von  $\text{NaB}_{15}$  an Einkristallen untersucht und bestimmt werden konnte, blieb die Charakterisierung von „ $\text{NaB}_6$ “ bislang unzureichend. Hagemüller und Naslain stellten Pulver her, deren naßchemische Analyse eine Na/B-Zusammensetzung von 1 zu 6–7 nahelegte. Die experimentell bestimmte Dichte betrug 2.11 g cm $^{-3}$ . Das Pulverdiagramm, dessen Indizierung nicht gelang, unterschied sich von den Pulverdiagrammen aller anderen bekannten Metallhexaboride, die ausnahmslos kubisch im  $\text{CaB}_6$ -Typ<sup>[5]</sup> kristallisierten.

Die Synthese von „ $\text{NaB}_6$ “ aus elementarem Natrium und Bor konnten wir jetzt erstmals reproduzieren. Nach dem Abdestillieren von überschüssigem Natrium erhielten wir schwarzblaue kristalline Pulver,<sup>[6]</sup> deren Diffraktogramme mit dem bekannten weitgehend übereinstimmten.<sup>[7]</sup> Das Produkt ist luftempfindlich und pyrophor, was nicht auf die Anwesenheit von feinverteiltem elementarem Natrium zurückzuführen ist. Dies wurde dadurch bestätigt, daß sich flüssiger Ammoniak beim Kontakt mit den von uns erhaltenen Proben nicht blau färbte.

[\*] Dr. B. Albert

Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn  
Fax: (+49) 228-735660  
E-mail: albert@sncemie.2.chemie.uni-bonn.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Land Nordrhein-Westfalen (Lise-Meitner-Stipendium) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. Martin Jansen, Bonn, und Prof. Dr. Johannes Beck, Gießen, für weitreichende Unterstützung, Eugen Hägele und Kathrin Hofmann für ihre Hilfe bei den Experimenten sowie der Fa. Heraeus, Hanau, für eine Sachmittelpende.