

4H,  $^3J = 7.7$  Hz, *ortho*), 8.25 (d, 4H,  $^3J = 7.7$  Hz, *ortho*), 7.73 (d, 4H,  $^3J = 7.7$  Hz, *meta*), 7.59 (d, 4H,  $^3J = 7.7$  Hz, *meta*), 2.79 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.72 (s, 6H, CH<sub>3</sub>);  $^{11}\text{B}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 128 MHz):  $\delta = -15.12$ ; UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 425 (5.58), 559 (4.36), 610 (4.42) nm.

**4:** Die Verbindung wurde ähnlich wie [B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(BCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(ttp)] hergestellt, indem H<sub>2</sub>tpClpp (1.5 g, 2.0 mmol) und BCl<sub>3</sub>·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 BCl<sub>3</sub>·MeCN gesättigtem CHCl<sub>3</sub> gelöst. Die Lösung wurde in einen Schlenk-Kolben filtriert und die Lösung bis an die Kristallisationsgrenze eingengt. Der Kolben wurde auf 4 °C gekühlt, und nach drei Wochen konnten dunkelgrüne, dichroitische Kristalle isoliert werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.  $^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta = 9.17$  (AB-q, 8H,  $\beta$ -pyrrolisch), 8.42 (d, 4H,  $^3J = 7.8$  Hz, *ortho*), 8.30 (d, 4H,  $^3J = 8.2$  Hz, *ortho*), 7.94 (d, 4H,  $^3J = 7.9$  Hz, *meta*), 7.82 (d, 4H,  $^3J = 7.6$  Hz, *meta*); UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}} = 422$ , 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. Rikard, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8416–8417.
- [2] C. Carrano, M. Tsutsui, *J. Coord. Chem.* **1977**, *7*, 125–130.
- [3] Kristallstrukturanalyse von **4**·2CHCl<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>: C<sub>44</sub>H<sub>24</sub>B<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>·2CHCl<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>;  $M_r = 1355.26$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $T = 193$  K,  $a = 10.238(12)$ ,  $b = 10.272(3)$ ,  $c = 27.865(7)$  Å,  $\alpha = 97.33(2)$ ,  $\beta = 97.64(5)$ ,  $\gamma = 96.18(5)^\circ$ ,  $V = 2857(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.575$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 1360$ . Die Kristalle wurden in mit BCl<sub>3</sub>·MeCN gesättigtem CHCl<sub>3</sub> gezüchtet, sie waren klein (0.20 × 0.12 × 0.12 mm<sup>3</sup>), von schlechter Qualität und beugten nur schwach, was sich einschränkend auf die Datenqualität und die Genauigkeit der Struktur auswirkte. Enraf-Nonius-CAD-4 Diffraktometer mit MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069$  Å). Insgesamt wurden 9008 Reflexe bis zu einem Winkel von  $2\theta = 50^\circ$  gesammelt. Semiempirische Absorptionskorrektur ( $\Psi$ -Scans,  $\mu = 0.81$  mm<sup>-1</sup>,  $A_{\text{min}}/A_{\text{max}} = 0.907/0.922$ ). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und nach dem Kleinst-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 Strukturaktoren) 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 CB21EZ (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. Borrmann, 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 Na<sub>3</sub>B<sub>20</sub>\*\*

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: Li<sub>3</sub>B<sub>14</sub>.<sup>[1]</sup> Außerdem soll es zwei Natriumboride geben, auf die hier näher eingegangen wird, sowie Kaliumhexaborid KB<sub>6</sub>.<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 „NaB<sub>6</sub>“<sup>[3]</sup> und NaB<sub>15</sub>.<sup>[4]</sup> Während die Struktur von NaB<sub>15</sub> an Einkristallen untersucht und bestimmt werden konnte, blieb die Charakterisierung von „NaB<sub>6</sub>“ bislang unzureichend. Hagenmüller und Naslain stellten Pulver her, deren nahechemische Analyse eine Na/B-Zusammensetzung von 1 zu 6–7 nahelegte. Die experimentell bestimmte Dichte betrug 2.11 g cm<sup>-3</sup>. Das Pulverdiagramm, dessen Indizierung nicht gelang, unterschied sich von den Pulverdiagrammen aller anderen bekannten Metallhexaboride, die ausnahmslos kubisch im CaB<sub>6</sub>-Typ<sup>[5]</sup> kristallisieren.

Die Synthese von „NaB<sub>6</sub>“ 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@snchemie2.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 Sachmittelspende.

Die Reflexe eines mit hoher Auflösung aufgenommenen Pulverdiagramms<sup>[8]</sup> des feinkristallinen Produkts konnten im monoklinen Kristallsystem unter Annahme einer Zelle indiziert werden, deren Volumen etwa das Dreifache der Zelle von kubischem  $\text{CaB}_6$  beträgt.<sup>[9]</sup> Da ein Zusammenhang zwischen der Struktur von „ $\text{NaB}_6$ “ und der von  $\text{CaB}_6$  angenommen werden konnte, wurde zur Strukturlösung aus den Pulverdaten die Lage eines Natriumatoms analog der Calciumposition in  $\text{CaB}_6$  (Wyckoff-Symbol  $1a$ ) festgelegt. Die Lagen aller anderen Atome ließen sich durch Differenz-fourieranalyse bestimmen, wobei zunächst das zweite Natrium- und dann die Boratome lokalisiert wurden. Es zeigte sich, daß die in der monoklinen Raumgruppe  $P2/m$  gelöste Struktur zwei weitere Spiegelebenen (senkrecht zu  $[201]$  und  $[001]$  durch den Ursprung der monoklinen Elementarzelle) aufweist, weshalb sie zwingend orthorhombisch mit einer Elementarzelle doppelten Volumens beschrieben werden muß.<sup>[10]</sup> In der Raumgruppe  $Cmmm$  wurde sie bezüglich der Lage und der isotropen Auslenkungsparameter der Atome verfeinert (Abb. 1).<sup>[11, 12]</sup>

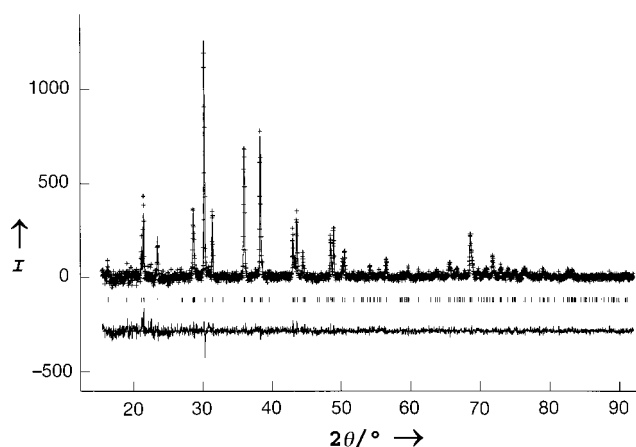


Abb. 1. Gemessenes (Kreuze) und berechnetes (durchgezogene Linie) Pulverdiffraktogramm (untergrundkorrigiert) sowie Differenzprofil (unten). Die senkrechten Striche markieren die Reflexlagen.  $I$  = Intensität.

Bei der Strukturlösung machten wir zwei überraschende Entdeckungen. Erstens wurden wider Erwarten nicht nur 18 Boratome pro (monokline) Elementarzelle lokalisiert, sondern 20. Es handelt sich bei der untersuchten Verbindung also nicht um  $\text{NaB}_6$  ( $\text{Na}_3\text{B}_{18}$ ), sondern um  $\text{Na}_3\text{B}_{20}$ . Zweitens wurde erstmals röntgenstrukturanalytisch die aus sieben Boratomen bestehende pentagonale Bipyramide als Strukturelement nachgewiesen. Das Gerüst der Boratome in  $\text{Na}_3\text{B}_{20}$  besteht nicht nur aus verknüpften Oktaedern, wie das bei den Hexaboriden der Fall ist.<sup>[5]</sup> In Abbildung 2<sup>[13]</sup> ist in einer Projektion der Struktur auf die  $ab$ -Ebene die Anordnung der Borpolyeder gezeigt. Ein Ausschnitt aus der Struktur von  $\text{Na}_3\text{B}_{20}$  (Abb. 3) verdeutlicht die Position und Koordination der Natriumatome in den Boratom-„Käfigen“.<sup>[14]</sup>

Die mittleren Bor-Bor-Abstände (176 und 180 pm innerhalb, 171 pm zwischen den Polyedern) ähneln denen in anderen Borverbindungen (z. B.  $\text{Li}_3\text{B}_{14}$ <sup>[11]</sup>). Typisch für borreiche Verbindungen ist, daß der Abstand der Atome voneinander innerhalb der Polyeder größer ist als zwischen ihnen.

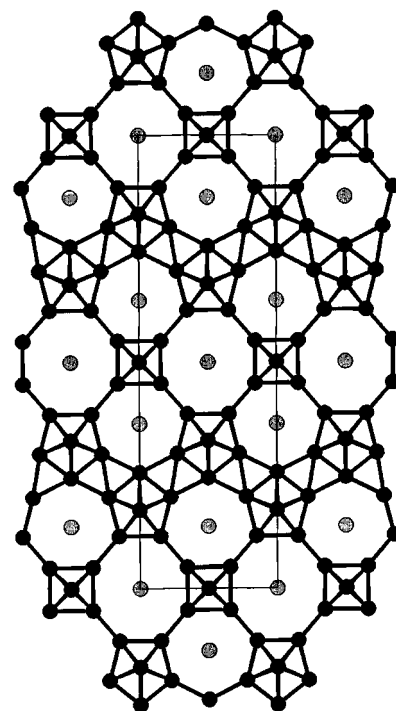


Abb. 2. Projektion der Struktur von  $\text{Na}_3\text{B}_{20}$  auf die  $ab$ -Ebene (mit Elementarzelle). Natriumatome sind hellgrau, Boratome dunkelgrau gezeichnet.

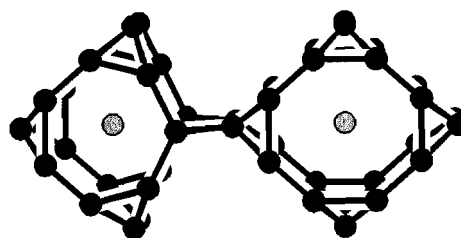


Abb. 3. Ausschnitt aus der Struktur von  $\text{Na}_3\text{B}_{20}$  in Richtung  $[001]$ . Natriumatome sind hellgrau, Boratome dunkelgrau gezeichnet. Gezeigt sind alle B-Atome, deren Abstände zu einem Natriumatom kleiner als 340 pm sind.

Damit erweist sich die 1972 von Hagenmüller und Naslain erstmals hergestellte und seither als  $\text{NaB}_6$  bekannte Verbindung als ein neues Natriumborid der Zusammensetzung  $\text{Na}_3\text{B}_{20}$  mit einer ungewöhnlichen Struktur. Die pentagonale Bipyramide, die in Molekülverbindungen des Bors selten, aber spektroskopisch nachgewiesen ist, kann jetzt als neues Strukturelement borreicher Festkörper angesehen werden. Weitergehende Charakterisierungen und die Analyse der Eigenschaften dieses Borides sind Mittelpunkt unserer gegenwärtigen Untersuchungen.<sup>[15]</sup>

### Experimentelles

Geseigertes Natrium (Merck, Darmstadt; p. a.) wurde mit Bor (Chempur, Karlsruhe; 99,9 + %) im molaren Verhältnis 1:1 in Tiegeln aus pyrolytischem Bornitrid, die unter Helium in Eisenampullen eingeschweißt wurden, bei 1050 °C 3 h umgesetzt. Anschließend wurde überschüssiges Natrium bei  $10^{-2}$  mbar und 350 °C abdestilliert. Die Ausgangsstoffe und die Produkte wurden unter Argon gehandhabt.

Eingegangen am 20. Juni,  
veränderte Fassung am 18. Dezember 1997 [Z10571]

