

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, CH_3), 2.72 (s, 6 H, CH_3); $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3 , 128 MHz): $\delta = -15.12$; UV/Vis (CH_2Cl_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 H_2tpClpp (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 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 geeigneten waren. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 9.17$ (AB-q, 8 H, β -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 (CH_2Cl_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 CHCl_3 ·C₆H₆: C₄₄H₂₄B₄Cl₁₀N₄O₂·2CHCl₃·C₆H₆: $M_r = 1355.26$, trilklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $T = 193$ K, $a = 10.238(12)$, $b = 10.272(3)$, $c = 27.865(7)$ Å, $\alpha = 97.33(2)$, $\beta = 97.64(5)$, $\gamma = 96.18(5)$ °, $V = 2857(3)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.575$ g cm⁻³, $F(000) = 1360$. Die Kristalle wurden in mit $\text{BCl}_3 \cdot \text{MeCN}$ gesättigtem CHCl_3 gezüchtet, sie waren klein ($0.20 \times 0.12 \times 0.12$ mm³), 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 α -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å). Insgesamt wurden 9008 Reflexe bis zu einem Winkel von $2\theta = 50$ ° gesammelt. Semiempirische Absorptionskorrektur (Ψ -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 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. 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 Na₃B₂₀**

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: Li₃B₁₄.^[1] Außerdem soll es zwei Natriumboride geben, auf die hier näher eingegangen wird, sowie Kaliumhexaborid KB₆.^[2]

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 „NaB₆“^[3] und NaB₁₅.^[4] Während die Struktur von NaB₁₅ an Einkristallen untersucht und bestimmt werden konnte, blieb die Charakterisierung von „NaB₆“ 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 CaB₆-Typ^[5] kristallisierten.

Die Synthese von „NaB₆“ aus elementarem Natrium und Bor konnten wir jetzt erstmals reproduzieren. Nach dem Abdestillieren von überschüssigem Natrium erhielten wir schwarzblaue kristalline Pulver,^[6] deren Diffraktogramme mit dem bekannten weitgehend übereinstimmten.^[7] 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@sncemie2.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.

Die Reflexe eines mit hoher Auflösung aufgenommenen Pulverdiagramms^[8] des feinkristallinen Produkts konnten im monoklinen Kristallsystem unter Annahme einer Zelle indiziert werden, deren Volumen etwa das Dreifache der Zelle von kubischem CaB_6 beträgt.^[9] Da ein Zusammenhang zwischen der Struktur von „ NaB_6 “ und der von CaB_6 angenommen werden konnte, wurde zur Strukturlösung aus den Pulverdaten die Lage eines Natriumatoms analog der Calciumposition in CaB_6 (Wyckoff-Symbol 1a) festgelegt. Die Lagen aller anderen Atome ließen sich durch Differenzfourieranalyse 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.^[10] In der Raumgruppe $Cmmm$ wurde sie bezüglich der Lage und der isotropen Auslenkungsparameter der Atome verfeinert (Abb. 1).^[11, 12]

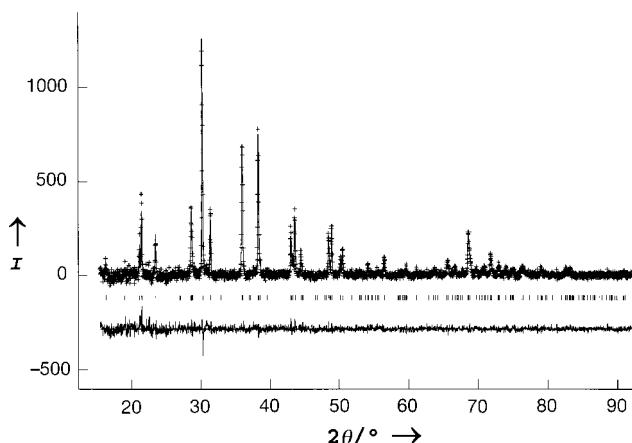


Abb. 1. Gemessenes (Kreuze) und berechnetes (durchgezogene Linie) Pulverdiffraktogramm (untergrundkorrigiert) sowie Differenzprofil (unten). Die senkrechten Striche markieren die Reflexlagen. I = Intensität.

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 NaB_6 (Na_3B_{18}), sondern um Na_3B_{20} . Zweitens wurde erstmals röntgenstrukturanalytisch die aus sieben Boratomen bestehende pentagonale Bipyramide als Strukturelement nachgewiesen. Das Gerüst der Boratome in Na_3B_{20} besteht nicht nur aus verknüpften Oktaedern, wie das bei den Hexaboriden der Fall ist.^[5] In Abbildung 2^[13] ist in einer Projektion der Struktur auf die ab-Ebene die Anordnung der Borpolyeder gezeigt. Ein Ausschnitt aus der Struktur von Na_3B_{20} (Abb. 3) verdeutlicht die Position und Koordination der Natriumatome in den Boratom-„Käfigen“.^[14]

Die mittleren Bor-Bor-Abstände (176 und 180 pm innerhalb, 171 pm zwischen den Polyedern) ähneln denen in anderen Borverbindungen (z.B. Li_3B_{14}). Typisch für borreiche Verbindungen ist, daß der Abstand der Atome voneinander innerhalb der Polyeder größer ist als zwischen ihnen.

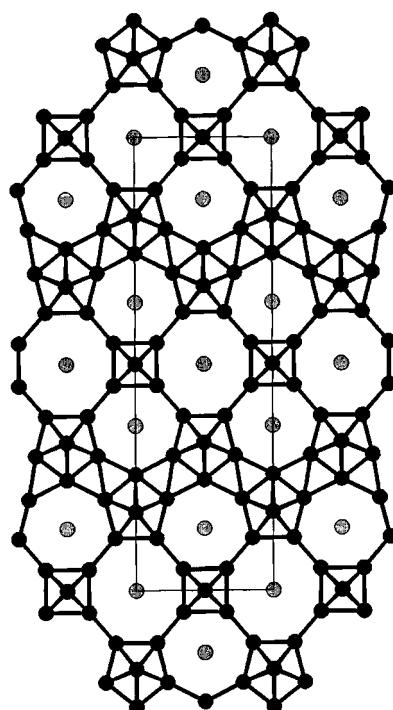


Abb. 2. Projektion der Struktur von Na_3B_{20} auf die ab-Ebene (mit Elementarzelle). Natriumatome sind hellgrau, Boratome dunkelgrau gezeichnet.

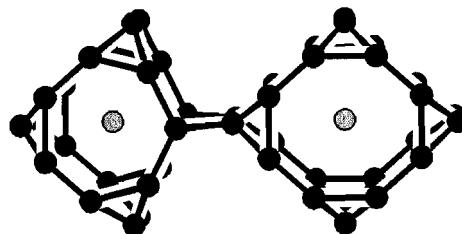


Abb. 3. Ausschnitt aus der Struktur von Na_3B_{20} in Richtung [001]. Natriumatome sind hellgrau, Boratome dunkelgrau gezeichnet. Gezeigt sind alle B-Atome, deren Abstände zu einem Natriumatom kleiner als 340 pm sind.

Damit erweist sich die 1972 von Hagemüller und Naslain erstmals hergestellte und seither als NaB_6 bekannte Verbindung als ein neues Natriumborid der Zusammensetzung Na_3B_{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.^[15]

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]

Stichwörter: Bor · Natrium · Röntgenpulverdiffraktometrie
· Strukturaufklärung

- [1] a) G. Mair, R. Nesper, H. G. von Schnering, *Mater. Sci. Monogr. B (React. Solids, Part B)* **1985**, 28, 861–862; b) *J. Solid State Chem.* **1988**, 75, 30–40. c) Nesper und Wörle berichteten kürzlich über zwei weitere Lithiumboride: M. Wörle, Dissertation, ETH Zürich, **1995**.
- [2] R. Naslain, J. Étourneau, *C.R. Séances Acad. Sci. Ser. C* **1966**, 263(6), 484–487.
- [3] P. Hagenmüller, R. Naslain, *C.R. Séances Acad. Sci.* **1963**, 257, 1294–1296.
- [4] R. Naslain, J. S. Kasper, *J. Solid State Chem.* **1970**, 1, 150–151.
- [5] M. von Stackelberg, F. Neumann, *Z. Phys. Chem. B* **1932**, 19, 314–320.
- [6] Elementaranalyse [%]: Na 24.6 (flammenphotometrisch), B 73.2 (titrimetrisch, Verluste treten beim Säureaufschluß auf); ber. Na 24.2, B 75.8. Die Kontrolle mittels EDX bewies die Abwesenheit von Elementen mit Ordnungszahlen >11. Der Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt der Proben ist <1% (Labor Pascher, Remagen).
- [7] In unseren Diffraktogrammen von Proben, die im Eisentiegel mit einem Innentiegel aus pyrolytischem Bornitrid hergestellt wurden, fehlt gegenüber dem Diffraktogramm von Hagenmüller und Naslain der Reflex bei $2\theta = \text{ca. } 44.1^\circ$. Es handelt sich bei diesem von uns nicht beobachteten Reflex vermutlich um den intensitätsstärksten Reflex von Fe_{23}B_6 (PDF 34-0991).
- [8] Huber-Pulverdiffraktometer-G645, Quarz-Monochromator, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), ebenes Pulverpräparat, Messung in Transmission bei $23.0(5)^\circ\text{C}$, $5 \times 10^{-5} \text{ mbar}$, Schrittweite $0.004^\circ\theta$, Meßbereich $3-50^\circ\theta$.
- [9] P. E. Werner, Programm TREOR90, Stockholm, Schweden, **1990**.
- [10] Grundsätzlich weisen Röntgenpulverdaten einen geringeren Informationsgehalt auf als Daten, die durch Beugungsexperimente an Ein-Kristallen erhalten wurden. Moderne Röntgenpulvermethoden ermöglichen aber heute die Strukturbestimmung von Substanzen, deren Existenz und Aufbau früher nicht geklärt werden konnte. Im vorliegenden Fall ist es nicht möglich, auf Basis der Güte der Strukturverfeinerung einer Strukturbeschreibung im orthorhomischen oder im monoklinen Kristallsystem den Vorzug zu geben. Eine mögliche monokline Verzerrung der Struktur von Na_3B_{20} kann nicht verlässlich aufgelöst werden, weshalb es zwingend ist, die Struktur auf der Basis der vorliegenden Daten orthorhombisch mit einer verdoppelten Elementarzelle zu beschreiben. Die Gütekriterien sind dann geringfügig schlechter, als dies bei der Verfeinerung der Struktur im monoklinen Kristallsystem der Fall ist. Die Zusammensetzung und der strukturelle Aufbau von Na_3B_{20} haben sich als unabhängig von der kristallographischen Beschreibung erwiesen und sind gesichert.
- [11] A. C. Larson, R. B. Von Dreele, Programm GSAS, Los Alamos, USA, **1985**.
- [12] Strukturverfeinerung von Na_3B_{20} : Kristallsystem: orthorhombisch, Raumgruppe Cmm (65), $a = 1869.45(6)$, $b = 570.09(2)$, $c = 415.06(1)$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.142 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 2$, 135 Reflexe, 14 verfeinerte Orts- und Auslenkungsparameter (alle B-Atome wurden mit einem gemeinsamen Auslenkungsparameter verfeinert), $R_{\text{wp}} = 0.0871$, $R_p = 0.0666$, $\chi^2 = 1.172$, $D_{\text{dw}} = 1.767$, max./min. Restelektronendichte $1.176 - 1.002 \text{ e \AA}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666 (Frau S. Höhler-Schlümm); E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-407159 angefordert werden.
- [13] R. Hundt, Programm KPLOT, Bonn, **1979**.
- [14] Die Umgebung des einen Natriumatoms kann als verzerrt kuboktaedrisch beschrieben werden (Koordinationszahl 24), das zweite Natriumatom ist von einem Polyeder aus 20 Boratomen umgeben.
- [15] B. Albert, K. Hofmann, noch unveröffentlichte Ergebnisse.

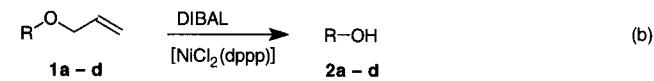
Einfache und selektive Nickel-katalysierte Allyletherspaltung

Takahiko Taniguchi und Kunio Ogasawara*

Einem häufigeren Einsatz der Allylether-Funktionalität als säure- und basestabile Schutzgruppe für Alkohole und Phenole stand bislang der Mangel an effizienten Verfahren zur Abspaltung des Allylrests entgegen.^[1, 2] Generell gibt es bisher zwei Strategien zur Entfernung der Allylgruppe, die aber in der praktischen Anwendung nicht zufriedenstellend sind: einen zweistufigen Prozeß mit Isomerisierung der Doppelbindung der Allylgruppe und mehrere einstufige Verfahren bei unterschiedlichen Bedingungen.^[1] Wir berichten hier über eine einfache und effiziente Einstufenreaktion zur chemoselektiven Entfernung der Allylgruppe sowohl aliphatischer als auch aromatischer Allylether durch Umsetzung mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL) in geringfügigem Überschuß in einem aprotischen Lösungsmittel in Gegenwart katalytischer Mengen Dichloro[propan-1,3-diylbis(diphenylphosphinan)]nickel(ii) $[\text{NiCl}_2(\text{dppp})]$.^[3] Die Bindungsspaltung findet chemoselektiv ausschließlich an der Allylether-Schutzgruppe unter Freisetzung von Propen statt, selbst wenn im selben Molekül zusätzlich eine substituierte Allylethergruppe vorhanden ist [Gl. (a)].



Als Beispiele für phenolische, primäre, sekundäre und tertiäre Allyloxyverbindungen wurde zunächst die Spaltung der Allylether von 4-Methoxyphenol **2a**, 2-Phenylethanol **2b**, (L)-Menthol **2c**, Cholesterin **2d** und 1-Adamantanol **2e** untersucht [Gl. (b); Tabelle 1]. Die Behandlung eiskalter



Lösungen der Substrate **1a–e** und $[\text{NiCl}_2(\text{dppp})]$ (1 Mol-%) in aprotischen Lösungsmitteln (z.B. Diethylether) mit DIBAL in Toluol (1.5 M, 1.5 Äquiv.) lieferte glatt die Desallylierungsprodukte **2a–e** in exzellenten Ausbeuten. In anderen Lösungsmitteln wurde **2a** in ähnlichen Ausbeuten gebildet (Tabelle 1, Nr. 2–4). Statt DIBAL kann auch NaBH_4 in THF/Ethanol eingesetzt werden (Tabelle 1, Nr. 5). Ohne Nickelkatalysator trat keine Desallylierung ein,^[4, 5] und Enolether als Zwischenstufen konnten in keinem Fall isoliert werden.

Um den Reaktionsverlauf aufzuklären, wurde **1a** in CDCl_3 gelöst und das Fortschreiten der Desallylierung mit $^1\text{H-NMR}$ -

[*] Prof. Dr. K. Ogasawara, Dr. T. Taniguchi
Pharmaceutical Institute
Tohoku University
Aobayama, Sendai 980-8578 (Japan)
Fax: (+81) 22-217-6845
E-mail: konol@mail.cc.tohoku.ac.jp