

## Kristallstruktur von $[\text{Cp}^*\text{BBr}][\text{AlBr}_4]$

Carsten Dohmeier<sup>b</sup>, Ralf Köppe<sup>b</sup>, Christian Robl<sup>a</sup>, Hansgeorg Schnöckel<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, August-Bebel-Str. 2, D-07743 Jena, Deutschland

<sup>b</sup> Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe, Engesserstr. Geb.30.45, D-76128 Karlsruhe, Deutschland

Eingegangen den 9. Mai 1994; in revidierter Form den 21. Juni 1994

### Zusammenfassung

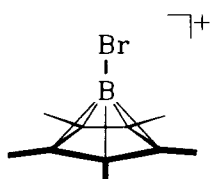
Nach der spektroskopischen Charakterisierung im Jahre 1979 gelang für das Kation  $[\text{Cp}^*\text{BBr}]^+$  jetzt auch die Strukturbestimmung durch Röntgenmethoden. Die B–C-Abstände entsprechen mit 168 pm erwartungsgemäß denen in Carboranen. Die Methylgruppen am  $\text{Cp}^*$ -Ring sind in Richtung auf das Boratom abgewinkelt.

### Abstract

The spectroscopic characterization of the cation  $[\text{Cp}^*\text{BBr}]^+$  from 1979 is now followed by its structural determination with the help of X-ray methods. The B–C-distance with 168 pm is in the same range as that of carboranes. The methyl groups of the  $\text{Cp}^*$ -ring are bent in the direction of the boron atom.

**Keywords:** X-ray structure; Ab initio; Boron; Bromide; Cyclopentadienyl; Group B

Das Kation der Titelverbindung  $[\text{Cp}^*\text{BBr}][\text{AlBr}_4]$  (1) ist bereits 1978 von Jutzi et al. aus  $[\text{Cp}^*\text{GeMe}_3]$  und  $\text{BBr}_3$  hergestellt und NMR-spektroskopisch ausführlich untersucht worden [1]. Die dabei erzielten spektroskopischen Ergebnisse waren nur mit einem  $\eta^5$ -koordinierten  $\text{Cp}^*$  Ring zur vereinbaren.



Unseres Wissens gibt es aber bis heute für diese oder eine ähnliche Verbindung keine direkte Strukturbestimmung, z.B. durch Röntgenmethoden, obwohl Strukturdaten zur systematischen Einordnung dieser Substanzklasse von großem Interesse wären.

Unser Interesse an der Titelverbindung entstammte der Beschäftigung mit Cp-Verbindungen der einwertigen

Elemente der III. Hauptgruppe. Hier waren bis vor kurzem nur  $\text{C}_5\text{R}_5$ -Verbindungen mit  $\eta^5$ -Verknüpfung für In(I) und Tl(I) bekannt. Durch unsere jüngsten Untersuchungen konnten wir zeigen, daß auch für Al(I) [2] und Ga(I) [3] Cp-Verbindungen gleicher Strukturen existieren. In dieser Hauptgruppe fehlt folglich nur noch die entsprechende Bor(I)-cyclopentadienylverbindung.

$\eta^5$ -Verknüpfung ist jedoch nicht ausschließlich auf die einwertigen Elemente dieser Hauptgruppe beschränkt. Auch für Al(III) wurden in jüngster Zeit einige Beispiele für derartige Verknüpfungen beschrieben:  $[(\text{Cp}^*\text{AlCl}_2)_2]$  [4];  $[\text{P}_4(\text{Cp}^*\text{Al})_6]$  [5];  $[\text{Cp}_2^*\text{Al}]^+$  [6];  $[\text{E}_4(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$  mit E = Se, Te [2b].

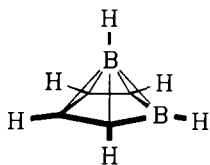
In der folgenden Arbeit zeigen wir, daß auch für B(III) die von Jutzi nachgewiesene  $\eta^5$ -Verknüpfung in (1) durch eine Röntgenstrukturuntersuchung belegt werden kann.

Die Titelverbindung (1) entsteht in unerwarteter Weise aus  $[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$  und  $\text{BBr}_3$  [7]. Wir wollten durch diese Umsetzung versuchen, einen neuen Zugang zu niederwertigen Bor-Verbindungen zu erschließen. Statt dessen bildeten sich farblose Kristalle von (1). Die

\* Corresponding author.

Aufklärung des Reaktionsablaufes und die Charakterisierung weiterer Verbindungen, die Bor und/oder Aluminium in niederen Oxidationsstufen enthalten sind, Gegenstand laufender Untersuchungen. Verbindung **1** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pnma. Es liegen zwei kristallographisch unabhängige Moleküle vor. Tabelle 1 enthält Angaben zu den Lage- und isotropen Auslenkungsparametern.

Die aus der Röntgenstrukturanalyse ermittelte Molekülstruktur des Kations von (**1**) ist in Abb. 1 wiedergegeben [8]. Die B–C-Abstände betragen im Mittel 168 pm. Sie sind also vergleichbar denen im Carboran [C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>] [9]. Dieser Befund überrascht nicht, denn nach den Wade'schen Regeln ist für das Kation [Cp\*BBR]<sup>+</sup> eine nido-Struktur mit *n* + 2 also 8 Elektronenpaaren zu erwarten. Dieses Kation hat damit die gleiche Gerüstelektronenzahl wie 2,3,4,5 Tetracarba-nido-hexaboran [C<sub>4</sub>B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>] [10]:



In dieser Verbindung beträgt der mittlere B–C-Abstand 170 pm, d.h. er ist vergleichbar mit demjenigen in (**1**). Die Titelverbindung kann also hinsichtlich der

Tabelle 1

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Thermalparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ )

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Br(1)	2743(1)	2500	2695(3)	72(1)
Br(2)	1612(1)	2500	3600(4)	84(2)
Br(3)	2381(1)	889(2)	5682(3)	85(1)
Br(4)	3947(1)	2500	1589(3)	72(1)
Br(5)	99(2)	2500	4152(7)	180(3)
Br(6)	4701(1)	878(2)	3735(3)	97(1)
Br(7)	3629(1)	2500	5242(3)	72(1)
Br(8)	780(1)	2500	-64(4)	88(2)
Al(1)	2286(3)	2500	4416(10)	55(3)
Al(2)	4613(3)	2500	2434(11)	71(4)
C(1)	4325(11)	2500	-2329(31)	68(13)
C(2)	4070(8)	1510(18)	-2076(22)	67(9)
C(3)	3662(7)	1898(17)	-1609(20)	58(7)
C(4)	4761(9)	2500	-2915(34)	99(17)
C(5)	4174(10)	250(19)	-2379(32)	109(13)
C(6)	3263(8)	1164(25)	-1381(30)	108(13)
C(7)	1720(10)	2500	-1303(30)	64(12)
C(8)	1559(7)	1522(16)	-1920(21)	55(8)
C(9)	1272(6)	1887(14)	-2827(20)	45(7)
C(10)	2320(11)	2500	-120(43)	108(18)
C(11)	1600(9)	253(16)	-1464(27)	95(11)
C(12)	957(9)	1150(18)	-3584(23)	88(11)
B(1)	3835(12)	2500	-2992(32)	54(12)
B(2)	1212(10)	2500	-1299(43)	62(14)

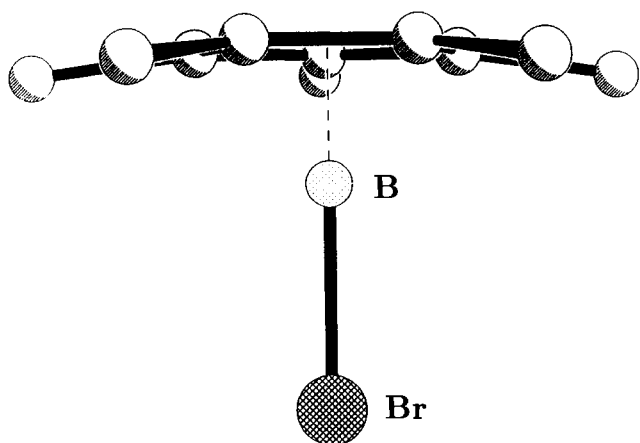
X = C<sub>5</sub>-Ringmittelpunkt; C<sub>R</sub> = Ringkohlenstoffatom.

Abstände: d[pm], Winkel: C[°], ein negativer Wert entspricht einer Auslenkung zum Boratom. H<sub>M</sub>: Wasserstoffatom einer Methylgruppe.

Tabelle 2

Ergebnisse quantenchemischer SCF-Rechnungen

	CpB	Cp*B	[CpBCl] <sup>+</sup>	[Cp*BCl]	[CpBBR] <sup>+</sup>	[Cp*BBR] <sup>+</sup>	Mittelwert der exp. Daten für ( <b>1</b> )
r(Hal–B)	–	–	173.1	174.5	189.8	190.8	189.9
r(B–X)	154.1	147.4	126.1	124.0	126.2	124.2	118.3
r(B–C)	195.2	190.2	174.6	173.6	174.4	173.6	168.3
r(C <sub>R</sub> –C <sub>R</sub> )	140.7	141.3	141.9	142.9	141.5	142.6	140.8
r(C <sub>R</sub> –H)	107.1	–	107.2	–	107.1	–	–
r(C <sub>R</sub> –C <sub>M</sub> )	–	150.5	–	150.6	–	150.3	153.6
r(C <sub>M</sub> –H <sub>M</sub> )	–	108.4	–	108.2	–	108.1	–
⟨X–C <sub>R</sub> –H⟩°	–5.7	–	–8.1	–	–7.9	–	–
⟨X–C <sub>R</sub> –C <sub>M</sub> ⟩°	–	–3.5	–	–4.5	–	–4.4	–3.9
<i>Mulliken Populationsanalyse</i>							
q(Hal)	–	–	0.0	–0.06	+0.26	+0.20	–
q(B)	–0.16	–0.31	+0.14	+0.07	–0.31	–0.32	–
q(C <sub>R</sub> )	–0.12	+0.13	–0.04	+0.15	+0.01	+0.09	–
q(C <sub>M</sub> )	–	–0.46	–	–0.42	–	–0.25	–
q(H)	+0.15	–	+0.20	–	+0.20	–	–
q(H <sub>M</sub> )	–	0.13/0.13	–	0.15/0.17	–	0.12/0.15	–
n[p <sub>π</sub> (B)]	0.66	0.73	1.34	1.38	1.42	1.47	–
Dipolmoment(μ)	3.13	3.80	3.94	3.14	6.57	5.18	–
Basis	D95**	D95**	D95**	D95**	TZP	TZP	–

Abb. 1. Molekülstruktur des Kations  $[\text{Cp}^*\text{BBr}]^+$ .

Bindungslängen zweifelsfrei als Carboran bezeichnet werden. Bei der zu (1) isoelektronischen neutralen Spezies  $[\text{CpBeCl}]$  sind die Be–C-Abstände erwartungsgemäß deutlich länger (187 pm) [11].

Neben den kurzen B–C-Abständen ist die Abwinkelung der  $\text{CH}_3$ -Gruppen in Richtung auf das Boratom besonders bemerkenswert. Auslenkungen der Substituenten am  $\text{C}_5$ -Ring entweder in Richtung zum  $\eta^5$  gebundenen Metall oder in die entgegengesetzte Richtung sind bei Nebengruppenelementen nicht ungewöhnlich [12]. Bei Hauptgruppen Cp-Verbindungen konnte demgegenüber nur der letztgenannte Fall, eine Auslenkung zu der dem Metallatom abgewandten Seite eindeutig nachgewiesen werden. Für kleinere Hauptgruppenelemente wie z.B. Bor und Beryllium sollten jedoch nach einer theoretischen Vorhersage die Substituenten zum Metallzentrum orientiert sein [13]. Unseres Wissens ist diese Vorhersage bisher in keinem Fall experimentell bestätigt worden [14], so daß Verbindung (1) eine besondere Bedeutung zukommt.

Wegen dieser bindungstheoretischen Besonderheit haben wir auch quantenchemische Berechnungen durchgeführt, die unsere experimentelle Beobachtung bestätigen [15]. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammen mit den experimentell für 1 ermittelten Daten aufgelistet. Hierbei sind auch die bisher noch nicht experimentell nachgewiesenen Spezies  $[\text{CpB}]$  und  $[\text{Cp}^*\text{B}]$  aufgenommen. Gegenüber (1) wird bei diesen Verbindungen die erwartete deutliche Aufweitung des B–C-Abstandes beobachtet ( $d(\text{B}^+) > d(\text{B}^{3+})$ ).

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgesellschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. K. Merzweiler und J. Magull danken wir für Röntgenstrukturuntersuchungen bei tiefen Temperaturen.

## Fußnoten und Literaturzitate

- [1] (a) P. Jutzi, A. Seufert, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 339; *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, 16 (1977) 330.  
(b) P. Jutzi, A. Seufert und W.B. Buchner, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 2488.
- [2] (a) C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke und H. Schnöckel, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 594; *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, 30 (1991) 564.  
(b) S. Schulz, H.W. Roesky, H.J. Koch, G.M. Sheldrick, D. Stalke und A. Kuhn, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 1828; *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, 32 (1993) 1729.
- [3] (a) D. Loos, H. Schnöckel, J. Gauss und U. Schneider, *Angew. Chem.*, 104 (1992) 1376; *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.* 31 (1992) 1362.  
(b) D. Loos und H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.*, 463 (1993) 37.  
(c) A. Haaland, K.G. Martinsen, H.V. Volden, D. Loos und H. Schnöckel, *Acta Chem. Scand.*, 48 (1994) 172.
- [4] S. Schulz, H. Koch, H.W. Roesky, M. Noltenmeyer, H.-G. Schmidt, R. Herbst-Imer, D. Stalke und G.M. Sheldrick, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 1107.
- [5] C. Dohmeier, H. Schnöckel, C. Robl, U. Schneider und R. Ahlrichs, *Angew. Chem.*, 106 (1994) 225; *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, 33 (1994) 199.
- [6] C. Dohmeier, H. Schnöckel, R. Robl, U. Schneider und R. Ahlrichs, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 1714; *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, 32 (1993) 1655.
- [7] 39 mg  $[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$  (0.24 mmol) werden in 15 ml Toluol gelöst, auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt und mit 59 mg (0.24 mmol)  $\text{BBr}_3$  versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur verschwindet die gelbe Farbe von  $[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$  und (1) kann in Form nadelförmiger, hydrolyse- und oxidationsempfindlicher Kristalle isoliert werden, (Zersetzungstemperatur  $187^\circ\text{C}$ ).  
MS (CI, Isobutan):  $[\text{Cp}^*\text{BBr}]^+$  100%; NMR-Daten analog zu denen in [1]:  $^{11}\text{B}$ :  $-39$  ppm;  $^{27}\text{Al}$  + 79 ppm.
- [8] Röntgenstrukturanalyse:  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{B AlBr}_3$ ; ein fehlgeordnetes Toluolmolekül ist nicht berücksichtigt, (s.u.); orthorhombisch; Raumgruppe  $\text{Pnma}$ ;  $a = 3185.9(7)$  pm,  $b = 1153.4(2)$  pm,  $c = 1024.8(3)$  pm;  $V = 3765.8(15) \times 10^6$  pm $^3$ ;  $Z = 8$ ;  $\delta_{\text{ber}} = 2.02$  g  $\text{cm}^{-3}$ ;  $F(000) = 2144$ ;  $\mu = 106$   $\text{cm}^{-1}(\text{Mo-K}\alpha)$ ; 295 K;  $\omega$ -scan;  $\theta_{\text{max}} = 25^\circ$ ; Meßgeschwindigkeit 2.93–14.65 Grad  $\text{min}^{-1}$ ; Scantbreite 1.1°; Siemens R3m/V-Diffraktometer; Graphitmonochromator; 7164 Reflexe gemessen, davon 3497 symmetrieunabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0431$ ); 2183 Reflexe mit  $|F| > 3\sigma_{|F|}$  als beobachtet eingestuft. Berechnungen mit SHELXTL-Plus; 176 Parameter; H-Atome geometrisch positioniert; Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert;  $R = 0.1343$ ;  $R_w = 0.1000$ ,  $R_g = 0.0850$ ,  $w = \sigma_{|F|}^{-2} [1 - \exp(-0.25(\sin \theta / \lambda)^2)]$ . Extrema der abschließenden Differenzfouriersynthese  $+2.13 / -1.88$  e  $\text{\AA}^{-3}$ .  
Aufgrund des Elementarzellenvolumens ist anzunehmen, daß in (1) ein statistisch verteiltes Toluolmolekül enthalten ist, welches bei der Strukturbestimmung nicht lokalisiert werden konnte. Mehrere Versuche, mit Hilfe von Tieftemperaturaufnahmen bessere Datensätze für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, schlugen fehl, da sich (1) beim Abkühlen trotz mehrerer Experimente bei unterschiedlichen Temperaturen wahrscheinlich als Folge von Strukturumwandlungen innerhalb kurzer Zeit zersetzt.  
Weitere Einzelheiten können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD58327, der Autorennahmen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
Abstände und Winkel (Mittelwert (max. Wert/min. Wert)) [pm bzw. °]:

- B–C<sub>R</sub>: 168.3/170.3(50)/165.6(34), B–Br: 189.9/192.9(34), 187.2(38), C<sub>R</sub>–C<sub>R</sub>: 140.8(145.4(33)/138.8(39)), C<sub>R</sub>C<sub>M</sub>: 153.6/156.4(51)/151.3(46)  
 X–B–Br: 180° (X entspricht dem Zentrum des C<sub>5</sub>-Rings).
- [9] N.N. Greenwood und A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford, 1984, p. 207.
- [10] J.P. Pasinski und R.A. Beaudet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1973) 928.
- [11] R. Goddard, J. Akhtar und K.B. Starowieyski, *J. Organomet. Chem.*, 282 (1985) 149.
- [12] z.B. (a) E. Gard, A. Haaland, D.P. Novak und R. Seip, *J. Organomet. Chem.*, 88 (1975) 181.  
 (b) A. Almenningen, A. Haaland, S. Samdal, J. Brunvoll, J.L. Robins und J.C. Smart, *J. Organomet. Chem.*, 173 (1979) 293.
- [13] E.D. Jemmis und P. von Ragué Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 4781.
- [14] Hinweise auf derartige Strukturmerkmale liefert ein komplexeres System: H. Michel, D. Steiner, S. Wočadlo, J. Allwohn, N. Stamatis, W. Massa und A. Berndt, *Angew. Chem.*, 104 (1992) 629; *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, 31 (1992) 607.
- [15] Die Rechnungen wurden mit dem Programmsystem Gaussian 92 (Pittsburgh PA, 1992) auf dem SCF - Niveau durchgeführt.

Sämtliche Moleküle besitzen C<sub>5v</sub>-Symmetrie, dabei ist für Cp\*-Liganden diejenige Konfiguration etwas begünstigt, bei der die H-Atome der Methylgruppe zum B-Atom hinzeigen. Die Basissätze für [CpB], [Cp\*B], [CpBCl]<sup>+</sup> und [Cp\*BCl]<sup>+</sup> sind von D95\*\*-Qualität (DZP). Die Basissätze für [CpBBr]<sup>+</sup> und [Cp\*BBr]<sup>+</sup> sind von TZP-Qualität und entstammen der Turbomole-Bibliothek (R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Hörn und C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.*, 162 (1989) 165.):

B (9s 5d 1d)/[5s 3p 1d] η(d) = 0.5

C (9s 5p 1d)/[5s 3p 1d] η(d) = 0.8

H (5s 1p)/[3s 1p] η(p) = 0.8

Für Brom wurde folgende Basis verwendet (14, 11, 6)/[9, 8, 2] η(d) = 0.26 (S. Schunck, H.J. Göcke, R. Köppe und H. Schnöckel, *Z. Anorg. allg. Chem.*, 579 (1989) 66).

Mit n[p<sub>π</sub>(B)] wird der π-artige Teil der Partialladung vom p - AO des Boratoms bezeichnet. Für die einzelnen Spezies resultieren folgende Energiewerte [a.u.]

(1 a.u. = 2625.5 kJ mol<sup>-1</sup>; E<sub>HF</sub>:

[CpB]: -216.839089 a.u.; [Cp\*B]: -412.074514 a.u.;

[CpBCl]<sup>+</sup>: -676.221599 a.u.; [Cp\*BCl]<sup>+</sup>: -871.486602 a.u.;

[CpBBr]<sup>+</sup>: -2789.079573 a.u.; [Cp\*BBr]<sup>+</sup>: -2984.348517 a.u.