

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (°) in tetraphenyldiphosphine disulphide and related molecules

| Molecule | P-P | P-S | P-C | ∠PPS | ∠PPC | ∠SPC | ∠CPC | Reference |
|--|-----------|-----------|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------------------------|
| Ph ₂ P(S)P(S)Ph ₂ * | 2.263 (4) | 1.951 (3) | 1.81 (1) | 112.1 | 103.2 | 113.3 | 111.0 | This work |
| Me ₇ P(S)P(S)Me ₂ | 2.245 (6) | 1.951 (3) | 1.80 (1) | 111.8 | 104.7 | 115.0 | 104.7 | Lee & Goodacre (1971) |
| MePhP(S)P(S)MePh | 2.21 | 1.98 | 1.88 (Ph) 1.82 (Me) | 111.8 | | | | Wheatley (1960) |
| Et ₂ P(S)P(S)Et ₂ | 2.22 (1) | 1.94 (1) | 1.83 (1) | 112.8 | 102.2 | 115.4 | 107.3 | Dutta & Woolfson (1961) |
| (C ₄ H ₉)P(S)P(S)(C ₄ H ₉) | 2.21 (1) | 1.95 (1) | 1.82 (1) | 111.1 | | | | Lee & Goodacre (1969) |
| (C ₅ H ₁₀)P(S)P(S)(C ₅ H ₁₀) | 2.21 (1) | 1.95 (1) | 1.81 (1) | 112.7 | | | | Lee & Goodacre (1970) |

* Average values.

References

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs, NRC, Ottawa, modified for use on the Univ. of Aberdeen Honeywell 66/80 computer by R. A. HOWIE, J. S. KNOWLES, and H. F. W. TAYLOR.
- BLAKE, A. J., MCQUILLAN, G. P. & OXTON, I. A. (1980). *Spectrochim. Acta Part A*, **36**, 501–505.
- COWLEY, A. H. & WHITE, W. D. (1966). *Spectrochim. Acta*, **22**, 1431–1440.
- DUTTA, S. N. & WOOLFSON, M. M. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 178–185.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- KUCHEN, W. & BUCHWALD, H. (1958). *Chem. Ber.* **91**, 2871–2877.
- LEE, J. D. & GOODACRE, G. W. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 2127–2131.
- LEE, J. D. & GOODACRE, G. W. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 507–514.
- LEE, J. D. & GOODACRE, G. W. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 303–307.
- MCQUILLAN, G. P. & OXTON, I. A. (1977). *Spectrochim. Acta Part A*, **33**, 233–238.
- NIEBERGALL, H. & LANGENFELD, B. (1962). *Chem. Ber.* **95**, 64–76.
- PEDONE, C. & SIRIGU, A. (1967). *J. Chem. Phys.* **47**, 339–340.
- TROY, D., GALY, J. & LEGROS, J. P. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 398–402.
- WHEATLEY, P. J. (1960). *J. Chem. Soc.* pp. 523–526.

Acta Cryst. (1981). **B37**, 969–971

Bortrichlorid–Pyridin

VON KARLHEINZ TÖPEL UND KARL HENSEN

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, D-6000 Frankfurt am Main 50, Bundesrepublik Deutschland

UND MARTIN TRÖMEL

Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 30. Juli 1980; angenommen am 12. November 1980)

Abstract. C₅H₅N·BCl₃, monoclinic, $a = 6.168 (1)$, $b = 15.327 (1)$, $c = 9.741 (1)$ Å, $\beta = 115.22 (3)^\circ$, $P2_1/c$, $Z = 4$, $D_x = 1.569 (3)$, $D_o = 1.57 (1)$ Mg m⁻³. C₅H₅N·BCl₃ has been prepared from a solution of BCl₃ in cyclohexane by adding pyridine. Single crystals were obtained by sublimation at 333 K and 0.7×10^2 Pa. The crystal structure has been refined to $R = 0.019$ (1596 reflections). Its main structural features are a planar pyridine ring and a distorted tetrahedral coordination for boron ($d_{B-N} = 1.592$ Å).

Einleitung. Im Zusammenhang mit der Untersuchung von BX₃-Additionsverbindungen ($X = F, Cl, Br, J$) mit tertiären Aminen (Hess, 1969; Clippard, Hanson & Taylor, 1971; Geller & Hoard, 1951) sind die Pyridin-Addukte von Interesse, zumal für C₅H₅N·BF₃ über einen der kürzesten B–N-Bindungsabstände berichtet worden ist (Zvonkova, 1956). Unterstellt man einen Zusammenhang zwischen Bindungslänge und Bindungsstärke, so müsste auf Grund der Komplexstabilität sowie anderer thermodynamischer Daten

0567-7408/81/040969-03\$01.00

© 1981 International Union of Crystallography

(Wagner, 1973; Greenwood & Perkins, 1960; Sauer, 1976) in der Chlorverbindung ein kürzerer B-N-Abstand als in der Fluorverbindung auftreten. Eine unvollständige Strukturanalyse (Eriks, 1963) weist jedoch einen längeren B-N-Abstand aus.

Die BCl_3 -Pyridin-Verbindung, deren Zusammensetzung durch eine potentiometrisch indizierte Titration des Chlorids (berechnet 54,1%, gefunden 53,5%) bestätigt wurde, ist hygroskopisch, so dass der untersuchte Einkristall in ein Markröhrchen eingeschmolzen wurde. Präzessionsaufnahmen zeigten die systematischen Auslöschungen $h0l$ nur mit $l = 2n$ und $0k0$ nur mit $k = 2n$. Dies liess auf die Raumgruppe $P2_1/c$ schliessen. Die Reflexintensitäten eines monoklin-prismatischen Kristalls, der die Abmessungen 0,40 (3), 0,30 (2) bzw. 0,20 (2) mm aufwies, wurden mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Philips) aufgenommen (Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$, 2θ -scan). Im Winkelbereich $2^\circ \leq \theta \leq 27^\circ$ wurden 1990 Reflexe gemessen (mit systematisch ausgelöschten). Von diesen bildeten 1911 Reflexe (ohne systematisch ausgelöschte) den vollständigen Datensatz, von denen 1596 mit $F_o \geq 4\sigma$ für die Strukturbestimmung herangezogen wurden. In Anbetracht des niedrigen linearen Absorptionskoeffizienten von $1,01 \text{ mm}^{-1}$ unterblieb eine Absorptionskorrektur. Die Daten wurden mit dem Programm des 'XRAY system' (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972) ausgewertet. Dabei wurden Atomformfaktoren nach Cromer & Mann (1968) verwendet. Die Lagen der Chloratome wurden durch direkte Methoden, die der leichten Atome aus Fouriersynthesen ermittelt. Die abschliessenden Verfeinerungszyklen nach der Methode der kleinsten Quadrate lieferten einen gewichteten R -Faktor von $R = 0,019$ unter Einschluss von 1596 Reflexen. Dabei wurden die Wasserstoffpositionen, anisotrope Temperaturfaktoren (für alle Atome ausser H) und eine isotrope Korrektur für sekundäre Extinktion mit einbezogen. Jedem Wasserstoffatom wurde der isotrope Temperaturfaktor des Kohlenstoffatoms zugeordnet, an das es gebunden war. Die Gewichte waren definiert als $w = 1/\sigma^2$. Die letzten Parameteränderungen waren in der Grössenordnung von 0,5% der Standardabweichungen.*

Diskussion. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren (diese aus der isotropen Verfeinerung) sind in Tabelle 1, Bindungslängen in Tabelle 2, Bindungswinkel in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Kristallstruktur von $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ zeigt einen Pyridinring,

* Die Liste der Strukturdaten und eine Tabelle der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35822: 17 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 1. Atomkoordinaten (multipliziert mit 10^4) und isotrope Temperaturfaktoren (Standardabweichungen in Klammern)

| | x | y | z | B (\AA^2) |
|-------|-----------|-----------|-----------|----------------------|
| Cl(1) | 4259 (1) | 8674 (1) | 9470 (1) | 4,56 (3) |
| Cl(2) | 1845 (1) | 8573 (1) | 6054 (1) | 4,51 (3) |
| Cl(3) | 9022 (1) | 8235 (1) | 7879 (1) | 5,32 (4) |
| B | 1950 (4) | 8118 (1) | 7829 (3) | 3,05 (10) |
| N | 2552 (3) | 7106 (1) | 7852 (2) | 2,84 (8) |
| C(1) | 4813 (4) | 6807 (1) | 8555 (3) | 3,54 (10) |
| C(2) | 5347 (4) | 5938 (2) | 8539 (3) | 4,30 (12) |
| C(3) | 3535 (5) | 5355 (1) | 7793 (3) | 4,55 (13) |
| C(4) | 1231 (5) | 5664 (1) | 7064 (3) | 4,34 (13) |
| C(5) | 778 (4) | 6536 (1) | 7095 (3) | 3,63 (12) |
| H(1) | 6105 (40) | 7217 (14) | 9137 (25) | |
| H(2) | 6906 (40) | 5806 (14) | 9124 (26) | |
| H(3) | 3893 (39) | 4730 (14) | 7765 (24) | |
| H(4) | -161 (40) | 5310 (14) | 6428 (26) | |
| H(5) | -813 (43) | 6786 (15) | 6575 (27) | |

Tabelle 2. Bindungslängen (\AA) (Standardabweichungen in Klammern)

| | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| B-Cl(1) | 1,835 (2) | C(3)-C(4) | 1,374 (4) |
| B-Cl(2) | 1,839 (3) | C(4)-C(5) | 1,369 (3) |
| B-Cl(3) | 1,836 (3) | C(1)-H(1) | 0,98 (2) |
| B-N | 1,592 (3) | C(2)-H(2) | 0,91 (2) |
| N-C(1) | 1,346 (3) | C(3)-H(3) | 0,99 (2) |
| N-C(5) | 1,348 (3) | C(4)-H(4) | 0,98 (2) |
| C(1)-C(2) | 1,374 (3) | C(5)-H(5) | 0,97 (2) |
| C(2)-C(3) | 1,372 (3) | | |

Tabelle 3. Bindungswinkel ($^\circ$) (Standardabweichungen in Klammern)

| | | | |
|---------------|-----------|----------------|-----------|
| Cl(1)-B-Cl(2) | 110,2 (1) | C(1)-N-C(5) | 118,8 (2) |
| Cl(1)-B-Cl(3) | 109,8 (2) | N-C(1)-C(2) | 121,7 (2) |
| Cl(1)-B-N | 110,5 (1) | C(1)-C(2)-C(3) | 119,5 (2) |
| Cl(2)-B-Cl(3) | 110,3 (1) | C(2)-C(3)-C(4) | 118,7 (2) |
| Cl(2)-B-N | 107,3 (2) | C(3)-C(4)-C(5) | 120,0 (2) |
| Cl(3)-B-N | 108,7 (2) | C(4)-C(5)-N | 121,3 (2) |

dessen Geometrie nur geringfügig von der des Benzolrings abweicht (Fig. 1). Der Pyridinring ist innerhalb der Messgenauigkeit als planar anzusehen, da die grösste auftretende Abweichung eines Ringatoms von der Ebene des Pyridinringes $0,008 (6) \text{ \AA}$ beträgt. Die maximale Differenz der Bindungswinkel in dem am BCl_3 gebundenen Pyridinring beträgt $3,0^\circ$, im freien Pyridin (Bak, Hansen-Nygaard & Rastrup-Andersen, 1958) dagegen $7,4^\circ$. Die C-N-Bindung ist im $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ -Addukt $0,007 \text{ \AA}$ länger als im Pyridin ($1,340 \text{ \AA}$), während die C-C-Abstände kürzer sind als die untereinander gleichen von $1,394 (1) \text{ \AA}$ im Pyridinmolekül. Die Differenz zwischen kleinstem und grösstem Bindungsabstand innerhalb des Pyridinringes beträgt im Bortrichlorid-Pyridin $0,028 \text{ \AA}$ gegenüber

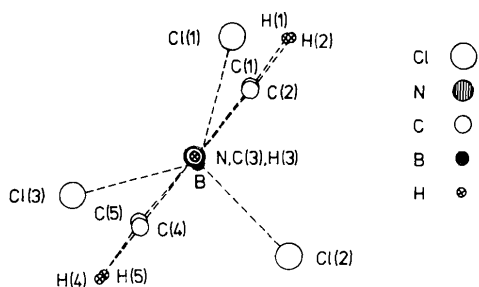


Fig. 1. Zur Deformation des Moleküls $C_5H_5N \cdot BCl_3$; Projektion parallel zu N–C(3).

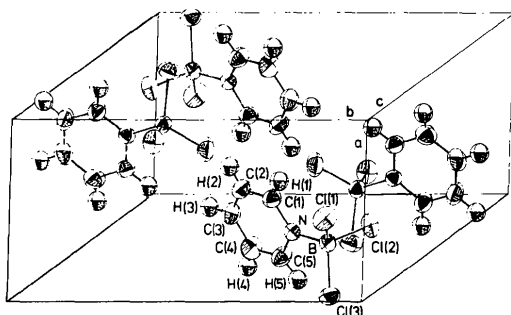


Fig. 2. Anordnung der Moleküle $C_5H_5N \cdot BCl_3$ in der Elementarzelle. Die thermischen Ellipsoide beinhalten 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit (ORTEP, Johnson, 1965).

0,054 Å im freien Pyridin. Der Pyridinring ist demnach im Kristall weniger verzerrt als im Pyridin selbst. Dies ist möglicherweise eine Folge der zusätzlichen Bindung am Ringstickstoff.

Bor ist – anders als im trigonal-planaren BCl_3 (Atoji & Lipscomb, 1957; Spencer & Lipscomb, 1958) – nahezu tetraedrisch koordiniert. Dabei sind die B–Cl-Bindungen im Mittel um 0,09 Å gegenüber der Bindungslänge in BCl_3 [1,75 (2) Å] aufgeweitet. Der mittlere B–Cl-Abstand ist mit 1,837 Å nur geringfügig kleiner als im Bortrichlorid–Trimethylamin (1,841 Å, Clippard, Hanson & Taylor, 1971). Der B–N-Abstand ist mit 1,592 Å kürzer als im $(CH_3)_3N \cdot BCl_3$ (1,609 Å). Ein unmittelbarer Vergleich mit der kürzeren Bindungslänge, die für $C_5H_5N \cdot BF_3$ angegeben wird (Zvonkova, 1956), ist nicht möglich, da die dort mitgeteilten Atomkoordinaten und Atomabstände miteinander nicht in Einklang sind.

Die Molekülsymmetrie ergibt sich zu 1. Der Pyridinring bildet mit der von den drei Chloratomen aufgespannten Ebene einen Winkel von 87,1 (4)°. Die Deformation des $Cl_3B \cdot NC_5H_5$ -Moleküls im Festkörper ist in Fig. 1 dargestellt. Die Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle zeigt Fig. 2. Die Atome H(1) und Cl(1) sowie H(5) und Cl(3) sind innerhalb eines Moleküls eng benachbart. Ihre Abstände sind in beiden Fällen mit 2,59 (2) Å erheblich kürzer als der van der Waals-Abstand von 3,0 Å (Pauling, 1964). Auch einige intermolekulare Cl–H-Abstände unterschreiten diesen Wert in geringerem Masse: Cl(3)–H(3): 2,81 (2); Cl(1)–H(5): 2,94 (2); Cl(2)–H(2) und Cl(2)–H(3): 2,97 (2) Å. Ob diesen Cl–H-Abständen für die Packung der Moleküle eine Bedeutung zukommt, muss offenbleiben.

Wir danken Herrn Professor Dr H. Schulz und dem Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, für die Messung der Reflexintensitäten, sowie dem Hochschulrechenzentrum der Universität Frankfurt für Rechenzeit an der Univac 1108.

Literatur

- ATOJI, M. & LIPSCOMB, W. N. (1957). *J. Chem. Phys.* **27**, 195.
 BAK, B., HANSEN-NYGAARD, L. & RASTRUP-ANDERSEN, J. (1958). *J. Mol. Spectrosc.* **2**, 361–368.
 CLIPPARD, P. H., HANSON, J. C. & TAYLOR, R. C. (1971). *J. Cryst. Mol. Struct.* **1**(6), M363–M371.
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
 ERIKS, K. (1963). NASA Doc. N63–17905, 13S.
 GELLER, S. & HOARD, J. L. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 399–405.
 GREENWOOD, N. N. & PERKINS, P. G. (1960). *J. Chem. Soc.* S.1141–1145.
 HESS, H. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 2338–2341.
 JOHNSON, C. K. (1965). ORTEP. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee; Version des Deutschen Rechenzentrums, Darmstadt.
 PAULING, L. (1964). *Die Natur der chemischen Bindung*, 2. Aufl., S. 242–247. Weinheim: Verlag Chemie.
 SAUER, B. (1976). Diplomarbeit; Univ. Frankfurt/M.
 SPENCER, C. & LIPSCOMB, W. N. (1958). *J. Chem. Phys.* **28**, 355.
 STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system – version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
 WAGNER, B. (1973). Dissertation; Univ. Frankfurt/M.
 ZVONKOVA, Z. V. (1956). *Kristallografiya*, **1**, 73–80.