

Magnesium-Komplexe mit dem Trifluorhydroxoborat-Rest und Neutralbasen als Liganden

Peter Paetzold*, Wolf-Günther Druckenbrodt und Anette Richter

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Templergraben 55, D-5100 Aachen

Eingegangen am 11. März 1977

Aus $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ und einer Grignard-Verbindung RMgBr mit sperrigem Rest R erhält man die Verbindung $\text{Mg}(\text{BF}_3\text{OH})_2(\text{THF})_4$ (**1a**), die in der Raumgruppe *Pbna* mit *trans*-oktaedrischer Molekülgeometrie kristallisiert. Zu Derivaten dieser Verbindung vom Typ $\text{Mg}(\text{BF}_3\text{OH})_2\text{L}_3$, $\text{Mg}(\text{BF}_3\text{OH})_2\text{L}_2$, $\text{Mg}(\text{BF}_3\text{OH})_2\text{L}$ oder $\text{Mg}(\text{BF}_3\text{OH})(\text{OH})\text{L}$ gelangt man durch Abbau ($\text{L} = \text{THF}$) bzw. durch eine Kombination von Abbau und Neutralligand-Substitution ($\text{L} = \text{NMe}_3$, NEt_3 , Py). Die NMR-Spektren von $\text{Mg}(\text{BF}_3\text{OH})(\text{OH})(\text{THF})$ (**1e**) weisen auf ein magnetisch anisotropes Verhalten dieser Substanz hin.

Coordination Compounds of Magnesium with the Trifluorhydroxoborate Group and Neutral Bases as Ligands

The compound $\text{Mg}(\text{BF}_3\text{OH})_2(\text{THF})_4$ (**1a**) can be prepared from $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ and a Grignard reagent RMgBr with a bulky group R. It crystallizes in the space group *Pbna* with a *trans*-octahedral molecular geometry. Derivatives of the type $\text{Mg}(\text{BF}_3\text{OH})_2\text{L}_3$, $\text{Mg}(\text{BF}_3\text{OH})_2\text{L}_2$, $\text{Mg}(\text{BF}_3\text{OH})_2\text{L}$, or $\text{Mg}(\text{BF}_3\text{OH})(\text{OH})\text{L}$, respectively, are formed either by thermal degradation ($\text{L} = \text{THF}$) or by a combination of thermal degradation and substitution of THF ($\text{L} = \text{NMe}_3$, NEt_3 , Py). The species $\text{Mg}(\text{BF}_3\text{OH})(\text{OH})(\text{THF})$ (**1e**) reveals a magnetically anisotropic behaviour by its NMR spectra.

Darstellung und Struktur von Tetrakis(tetrahydrofuran)bis(trifluorhydroxoborato)magnesium (1a)

Bei der Einwirkung von Grignard-Verbindungen RMgBr mit sperrigen Liganden R auf einen mehr als dreifachen Überschuß von BF_3 in Tetrahydrofuran (THF) erhält man u. a. die kristalline Verbindung $\text{Mg}(\text{BF}_3\text{OH})_2(\text{THF})_4$ (**1a**) in einer Ausbeute (bezogen auf Mg), die von der Sperrigkeit von R abhängt:

R:	α -Naphthyl	<i>o</i> -Tolyl	1,1-Dimethylpropyl	<i>p</i> -Tolyl	Ethyl
Ausb. an 1a (%)	36	25	24	7	0

Die Reste R finden sich unter den Produkten vorwiegend als RH wieder. Die OH-Gruppe des BF_3OH -Liganden stammt nicht aus Feuchtigkeitsspuren des Mediums, da sich die Ausbeute an **1a** nicht verbesserte, wenn das Lösungsmittel THF vor Gebrauch außer den üblichen Trocknungsprozeduren noch einer Behandlung mit dem extrem wasseraffinen Natrium-benzophenonat unterzogen wurde; die OH-Gruppe kann daher nur durch einen im einzelnen unverstandenen Abbau von THF entstanden sein. Der bei

diesem Abbau formal zurückbleibende Rest „C₄H₇“ findet sich zusammen mit der Hauptmenge überschüssigen Bortrifluorids und dem Br-Anteil der Grignard-Verbindung in einem nach Abzug des Lösungsmittels zurückbleibenden, in Benzol unlöslichen Reaktionssumpf.

Unter denselben Bedingungen ergibt die Umsetzung anderer α -Naphthyl-Metall-Verbindungen wie ZnR₂ bzw. HgR₂ (R = α -C₁₀H₇) mit BF₃ in THF keine zu **1a** analogen Produkte, vielmehr findet man Tri- α -naphthylboran als Produkt.

Die Verbindung **1a** ist nur in geschlossenen Gefäßen bei Raumtemperatur haltbar; an der offenen Luft verliert sie THF. Die durch die Summenformel von **1a** sich andeutende oktaedrische Koordination des Zentralatoms wird durch eine Bestimmung der Kristall- und Molekülstruktur bestätigt. Die Gitterkonstanten der rhombischen Zelle ergaben sich unter Verwendung von MoK α -Strahlung zu $a = 1658.4(4)$, $b = 1401.1(5)$ und $c = 1010.8(2)$ pm. Das Zellvolumen beträgt 2.3487 nm³, die Elementarzelle enthält 4 Moleküle. Der errechneten Dichte von 1.368 g cm⁻³ steht eine pyknometrisch bestimmte von 1.37 g cm⁻³ gegenüber. Als Raumgruppe ergibt sich *Pbna*.

Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst. Bis zu einem Beugungswinkel von 24° wurden 1632 unabhängige Reflexe gemessen. Mit Hilfe des Programmteils SINGEN aus dem X-Ray-System¹⁾ wurden Teile eines Strukturvorschlags erhalten, aus denen mit Fourier-Methoden ein Strukturmodell berechnet wurde. Die Verfeinerung mittels isotroper Temperaturfaktoren erbrachte nach 8 Least-square-Cyclen einen *R*-Wert von 0.171, der mit Hilfe anisotroper Temperaturfaktoren nach 8 weiteren Cyclen zu 0.105 verbessert wurde. Eine weitere Verbesserung war wegen der starken Temperaturbewegung, aufgrund derer fast die Hälfte der gemessenen Intensitäten nicht auswertbar war, nicht möglich. Die starke Temperaturbewegung bedingt

Tab. 1. Lageparameter (in Vielfachen der Achsenlängen, in Klammern die Standardabweichung für die letzte Stelle) und Temperaturparameter in ppm für **1a**

Atom	x	y	z	$\sqrt{U_{11}^2}$	$\sqrt{U_{22}^2}$	$\sqrt{U_{33}^2}$
Mg	0.3662(3)	0.25	0.0	23.4	23.8	23.9
O(1)	0.3671(5)	0.1654(5)	0.1666(7)	28.8	26.1	24.8
O(2)	0.2402(5)	0.25	0.0	22.6	28.3	27.4
O(3)	0.4923(6)	0.25	0.0	23.7	27.6	25.7
O(4)	0.3657(4)	0.3650(4)	0.1122(6)	25.5	21.4	21.1
C(11)	0.4137(12)	0.0762(11)	0.1793(15)	46.3	29.6	31.6
C(12)	0.4044(11)	0.0484(13)	0.3217(16)	38.5	37.2	31.1
C(13)	0.3543(13)	0.1218(15)	0.3883(15)	44.3	43.0	27.1
C(14)	0.3211(12)	0.1843(11)	0.2901(14)	47.4	33.0	28.4
C(21)	0.1902(7)	0.1656(8)	0.9876(19)	26.5	25.9	43.6
C(22)	0.1055(7)	0.1959(10)	0.0084(23)	26.6	36.2	44.4
C(31)	0.0427(7)	0.3038(10)	0.4047(14)	23.8	36.7	34.4
C(32)	0.1272(7)	0.2726(12)	0.4301(13)	22.6	37.9	35.3
F(41)	0.2932(5)	0.4346(6)	0.2749(9)	33.6	38.6	34.1
F(42)	0.4230(6)	0.4193(9)	0.2985(10)	36.3	48.8	32.7
F(43)	0.1228(9)	0.0222(6)	0.3481(11)	56.2	27.6	39.8
B(4)	0.3647(13)	0.4396(14)	0.2073(18)	30.9	31.7	30.5

¹⁾ Program System for X-Ray Crystallography, Computer Science Center, University of Maryland.

auch die großen Standardabweichungen bei den Lageparametern (Tab. 1) und den Abständen und Winkeln (Tab. 2).

Tab. 2. Abstände X–Y (in pm) und Winkel X–Y–Z (in Grad) im Molekül **1a** (in Klammern die Standardabweichungen für die letzten Stellen)

Mg–O(1)	206.0 (7)	C(22)–C(21)	150.0 (19)
Mg–O(2)	208.5 (11)	O(3)–C(31)	148.0 (15)
Mg–O(3)	209.3 (11)	C(32)–C(31)	149.9 (18)
Mg–O(4)	197.1 (6)	B–O(4)	142.2 (22)
O(1)–C(11)	148.2 (19)	B–F(41)	138.2 (24)
O(1)–C(14)	148.9 (18)	B–F(42)	137.6 (24)
C(12)–C(11)	151.8 (23)	B–F(43)	130.0 (23)
C(12)–C(13)	148.7 (28)	C(22)–C(22)′	154.0 (22)
C(14)–C(13)	144.8 (25)	C(32)–C(32)′	156.8 (21)
O(2)–C(21)	145.2 (13)		
O(1)–Mg–O(2)	90.45 (29)	C(13)–C(14)–O(1)	104.43 (141)
O(1)–Mg–O(3)	89.55 (29)	C(14)–O(1)–C(11)	112.00 (102)
O(1)–Mg–O(4)	89.77 (27)	Mg–O(2)–C(21)	124.28 (57)
O(1)–Mg–O(1)′	179.09 (46)	O(2)–C(21)–C(22)	106.51 (104)
O(1)–Mg–O(4)′	90.23 (27)	C(21)–C(22)–C(22)′	105.51 (114)
O(2)–Mg–O(3)	180.00 (00)	C(21)′–O(2)–C(21)	111.44 (92)
O(2)–Mg–O(4)	89.72 (27)	Mg–O(3)–C(31)	123.60 (60)
O(2)–Mg–O(4)′	89.72 (27)	O(3)–C(31)–C(32)	106.00 (109)
O(3)–Mg–O(4)	90.28 (27)	C(31)′–O(3)–C(31)	112.80 (96)
O(3)–Mg–O(4)′	90.28 (27)	Mg–O(4)–B	172.90 (93)
O(4)–Mg–O(4)′	179.43 (43)	O(4)–B–F(41)	107.50 (154)
Mg–O(1)–C(11)	123.45 (80)	O(4)–B–F(42)	106.43 (154)
Mg–O(1)–C(14)	124.54 (79)	O(4)–B–F(43)	111.25 (150)
O(1)–C(11)–C(12)	103.27 (130)	F(41)–B–F(42)	105.55 (145)
C(11)–C(12)–C(13)	108.04 (148)	F(41)–B–F(43)	113.86 (175)
C(12)–C(13)–C(14)	109.88 (138)	F(42)–B–F(43)	111.79 (178)

Die sich ergebende Struktur des Moleküls **1a** (Abb. 1) ist durch eine C_2 -Achse ausgezeichnet, die durch das Mg-Atom und zwei gegenüberliegende THF-O-Atome hindurchgeht. Das Zentral-Ion ist nahezu ideal oktaedrisch von 6 O-Atomen koordiniert, während die B-Atome von ihren 4 Liganden verzerrt tetraedrisch umgeben werden. Die Mg–O(THF)-Abstände entsprechen den bekannten Abständen anderer *trans*-oktaedrischer Tetrakis(tetrahydrofuran)magnesium-Komplexe^{2,3)}. Der Mg–O(BF₃)-Abstand ist demgegenüber deutlich kürzer, und besonders kurz ist mit 142 ± 2 pm der BO-Abstand, der vergleichsweise für [H₃O][BF₃OH] mit 156 pm angegeben ist⁴⁾; zusammen mit dem auffallend nahe bei 180° liegenden BOMg-Winkel von 173° weisen diese Bindungslängen auf eine starke bindende Wechselwirkung zwischen den Atomen B, O und Mg

²⁾ M.-C. Pérucaud und M.-T. Le Bihan, Acta Crystallogr., Sect. B **24**, 1502 (1968).

³⁾ R. Hammer, H.-F. Klein, U. Schubert, A. Frank und G. Huttner, Angew. Chem. **88**, 648 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 612 (1976).

⁴⁾ W. B. Bang, Diss. Abstr. **24**, 3552 (1964) [Chem. Abstr. **61**, 105 (1964)].

hin. Die BF-Abstände⁴⁾ liegen ebenso wie die Abstände innerhalb der THF-Einheiten²⁾ im erwarteten Bereich.

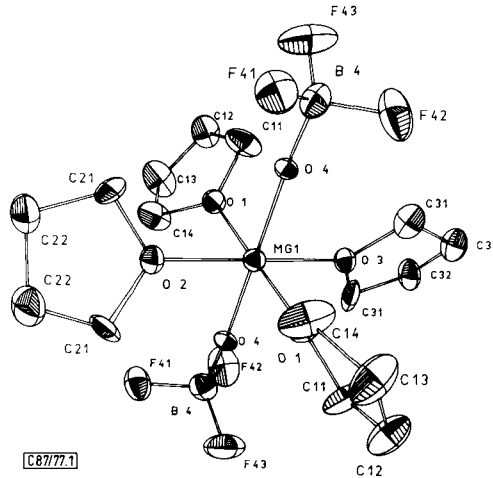


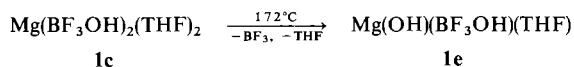
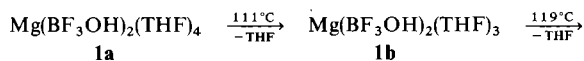
Abb. 1. Molekülstruktur von $\text{Mg}(\text{BF}_3\text{OH})_2(\text{OC}_4\text{H}_8)_4$ (**1a**) (ohne H-Atome); auf der C_2 -Achse liegen die Atome O2–Mg–O3

Aus der Strukturbestimmung folgen nicht die Lagen der H-Atome. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1a** lehrt, daß den 32 THF-Protonen eines Moleküls [$\delta = 4.13$ (mc, $\alpha\text{-CH}_2$) und 2.17 (mc, $\beta\text{-CH}_2$)] zwei offenbar sehr acide Protonen gegenüberstehen, deren Signal bei Raumtemperatur nicht, bei -50°C aber als breiter Hügel der richtigen Intensität bei $\delta = 10.5$ abgebildet wird; dieses Signal ist selbst bei -90°C noch breit und zeigt damit an, daß diese Protonen auch bei so tiefer Temperatur noch schnellen Austauschgleichgewichten unterliegen. Wir vermuten, daß der von diesen Protonen bei tiefer Temperatur bevorzugte Ort in einer Bindung an die BOMg-Brücken-O-Atome zu suchen ist, und leiten daraus die Berechtigung her, von Liganden des Typs $[\text{BF}_3\text{OH}]^\ominus$ zu sprechen, die das Zentral-Ion über das O-Atom koordinieren. Gerade bei Raumtemperatur kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß die H-Atome in Wirklichkeit zwischen den Brücken-O- und den F-Atomen vagabundieren. Die Lage der sauren Protonen bei Raumtemperatur muß auch deswegen offen bleiben, weil der für diese Temperatur gemessene BOMg-Winkel von 173° mit einem Oxonium-O-Atom wenig vereinbar ist. Die Annahme, daß B und Mg über O und nicht über F verbrückt sind, folgt nicht aus der Röntgenstrukturanalyse, die zwischen O und F nur schwerlich unterscheiden kann, sondern daraus, daß laut $^{19}\text{F-NMR}$ -Singulett bei $\delta = 6.9$ nur eine Sorte von F-Atomen zugegen ist und zwar auch bei -50°C .

Thermischer Abbau von Tetrakis(tetrahydrofuran)bis(trifluorohydroxoborato)-magnesium (**1a**)

Der differentialthermoanalytische Abbau von **1a** im N_2 -Strom von Atmosphärendruck ergibt drei endotherme Phasenumwandlungen und zwar bei 111 , 119 und 172°C . Thermogravimetrisch läßt sich der Massenverlust bei der ersten und zweiten Phasen-

umwandlung zusammen zu 29.9% der Ausgangsmasse und bei der dritten Phasenumwandlung zu 29.0% der Ausgangsmasse ermitteln; dem entsprechen der Verlust von 2 Molekülen THF bei der ersten und zweiten Umwandlung (berechnet 29.9%) und von je einem Molekül BF_3 und THF bei der dritten Umwandlung (berechnet 29.0%). Hieraus folgt, daß **1a** bei 111°C ein THF und bei 119°C ein zweites THF verliert.



Die Phasen **1b** und **1e** lassen sich auch präparativ fassen. Die feste Phase **1b** entsteht aus **1a** schon bei Raumtemperatur, wenn THF bei vermindertem Druck abgepumpt wird; bei höherer Temperatur spaltet sich THF schneller ab. **1a** geht aber auch in **1b** über, wenn man **1a** bei Raumtemperatur in Mitteln wie Methylenchlorid oder Toluol löst: Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1a** zeigt zwar bei Raumtemperatur die oben angegebenen Verschiebungen für die α - und β - CH_2 -Protonen des Tetrahydrofurans, wie sie für **1a** zu erwarten sind, doch spalten die beiden THF-Signalgruppen bei Temperaturen unterhalb -30°C im Verhältnis 3:1 auf, und zwar bei -50°C in Signale $\delta = 4.15$ und 3.53 (mc, α - CH_2) bzw. 2.17 und 1.67 (mc, β - CH_2). Da der endotherme Übergang von **1a** in **1b** bei Raumtemperatur mehr Triebkraft als bei -50°C haben sollte, führen wir das Ausbleiben der Aufspaltung bei Raumtemperatur auf eine relativ zur NMR-Zeitskala große THF-Austauschgeschwindigkeit zurück. Diese Deutung wird durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1a** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ gestützt, das als Folge eines fast vollständigen $[\text{H}_8]\text{THF}/[\text{D}_8]\text{THF}$ -Austauschs im Überschuß des Lösungsmittels nur noch die Signale des freien THF, hier bei $\delta = 3.57$ und 1.72 , zu erkennen gibt. Die $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Mischung von **1b** und THF liegen bei Raumtemperatur scheinbar nicht in der gewichteten Mitte zwischen den bei -50°C aufgelösten Signalen beider Komponenten, sondern fast genau bei den Signalen der Komponente **1b** bei -50°C . (s. o.): dies ist eine zufällige Folge der Verschiebung der THF-Signale zu tieferem Magnetfeld mit steigender Temperatur. (Die oben für die Konstitution von **1a** aus seinem vermeintlichen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum abgeleiteten Argumente bleiben in Kraft, obwohl es sich um das Spektrum von **1b** handelt; denn die Konstitution der Molekülteilbereiche Mg-OH-BF_3 und Mg-THF , über die oben argumentiert wurde, sollte plausiblerweise in **1a** und **1b** übereinstimmen!)

Der differentialthermoanalytische Abbau von **1b** steht mit dem von **1a** in befriedigender Übereinstimmung: Endotherme Phasenumwandlungen werden bei 121 und bei 170°C beobachtet, und der thermogravimetrisch bestimmte Massenverlust beträgt dabei 17.9% (berechnet für die Abspaltung von THF: 17.6%) bzw. 34.5% der eingesetzten Masse von **1b** (berechnet für die Abspaltung von BF_3 und THF: 34.1%).

Erwärmt man **1a** oder **1b** für kurze Zeit auf 180°C und treibt dabei THF und BF_3 im Stickstoffstrom ab, so erhält man die Phase **1e** als farblose, glasschmelzenartig durchsichtige und hochviskose Masse, die sich bei zu langer Aufheizdauer braun verfärbt. Die Anwesenheit von THF in der gelösten Substanz **1e** folgt aus den beiden breiten Signalgruppen für die α - und β - CH_2 -Protonen bei $\delta = 4.3$ und 2.3 ; die ^1H - und ^{19}F -

NMR-Spektren der ungelösten Substanz geben weiter unten zu gesonderten Erörterungen Veranlassung.

Wir vermuten, daß **1b** aus Molekülen mit trigonal-bipyramidal koordiniertem Mg aufgebaut ist, dem $(\text{CH}_3)\text{MgBr}(\text{THF})_3$ ⁵⁾ vergleichbar. Für **1c** kommt ein Aufbau aus monomeren $\text{Mg}(\text{BF}_3\text{OH})_2(\text{THF})_2$ -Einheiten mit tetraedrisch koordiniertem Mg in Betracht, wie er auch für $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{MgBr}(\text{OEt})_2$ ⁶⁾ gefunden wurde. Im festen Zustand läßt sich jedoch für **1b** ebenso wie für **1c** auch die Koordinationszahl 6 von Mg ins Auge fassen, wenn man sich zwei oder mehrere Mg-Atome über die O-Atome einer entsprechenden Zahl von THF-Molekülen verbrückt denkt; zweikernige, THF-verbrückte Mg-Komplexe mit der Koordinationszahl 4 für das THF-O-Atom sind bekannt⁷⁾. Für **1e** liegt ein Aufbau aus $\text{Mg}(\text{BF}_3\text{OH})(\text{THF})$ -Einheiten nahe, deren tetraedrisch koordinierte Mg-Atome über OH-Gruppen entweder zu zweikernigen Komplexen oder zu mehr oder weniger langen Ketten verbrückt sind.

Substitution von THF in $\text{Mg}(\text{BF}_3\text{OH})_2(\text{THF})_4$ durch tertiäre Amine

Mit den tertiären Aminen NMe_3 , NEt_3 und $\text{Py}^*)$ im Überschuß lassen sich alle THF-Liganden aus **1a** abspalten, wobei neue Mg-Komplexe des Typs $\text{Mg}(\text{BF}_3\text{OH})_2\text{L}_3$ (**2b**, $\text{L} = \text{NMe}_3$), $\text{Mg}(\text{BF}_3\text{OH})_2\text{L}_2$ (**3c**, $\text{L} = \text{NEt}_3$) bzw. $\text{Mg}(\text{OH})(\text{BF}_3\text{OH})\text{L}$ (**4e**, $\text{L} = \text{Py}$) entstehen. Aus **3c** kann man im Hochvakuum ein Molekül NEt_3 abspalten und isoliert dabei $\text{Mg}(\text{BF}_3\text{OH})_2(\text{NEt}_3)$ (**3d**); in heißem Mesitylen spaltet sich dazu noch ein Molekül BF_3 aus **3c** ab, so daß man $\text{Mg}(\text{OH})(\text{BF}_3\text{OH})(\text{NEt}_3)$ (**3e**) erhält. An die Verbindungen **3e** und **4e** kann man reversibel je ein Molekül THF zu $\text{Mg}(\text{OH})(\text{BF}_3\text{OH})\text{L}(\text{THF})$ ($\text{L} = \text{NEt}_3$: **3f**; $\text{L} = \text{Py}$: **4f**) addieren. Die Bildung dieser neuen Verbindungen ist zusammen mit der Bildung der oben beschriebenen THF-Komplexe in Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 3. Darstellung von MgX -Komplexen ($\text{X} = \text{BF}_3\text{OH}$) aus $\text{MgX}_2(\text{THF})_4$ (**1a**)

L:	THF	NMe_3	NEt_3	Py
MgX_2L_4 :	1a			
MgX_2L_3 :	1b	2b		
MgX_2L_2 :			3c	
MgX_2L :			3d	
$\text{Mg}(\text{OH})\text{XL}$:	1e		3e	4e
$\text{Mg}(\text{OH})\text{XL}(\text{THF})$:			3f	4f

Aufgrund der Elementaranalysen, der ^1H -, ^{11}B - und ^{19}F -NMR-Spektren sowie der beim thermogravimetrischen Abbau (s. u.) gefundenen Abspalt-Stöchiometrie kennen wir von den neuen Amin-Komplexen lediglich die in Zentralatom und Liganden gegliederte Summenformel, nicht aber eventuelle intermolekulare Verknüpfungsmuster sowie die Konfiguration des Mg-Atoms.

*) Abkürzungen: Me = Methyl, Et = Ethyl, Py = Pyridin.

⁵⁾ M. Vallino, J. Organomet. Chem. **20**, 1 (1969).

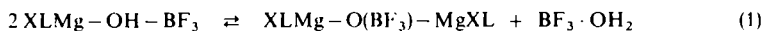
⁶⁾ L. J. Guggenberger und R. E. Rundle, J. Am. Chem. Soc. **86**, 5344 (1964).

⁷⁾ K. Manning, E. A. Petch, M. M. Shearer und K. Wade, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 107.

Außer den routinemäßigen Konstitutionsaussagen lassen sich NMR-spektrometrisch folgende Befunde ableiten:

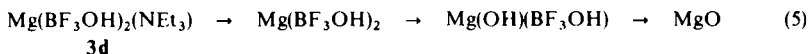
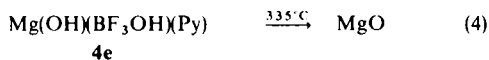
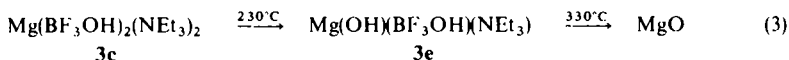
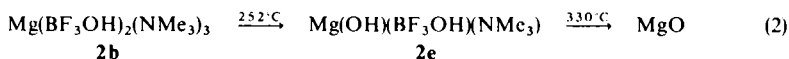
a) Das ^1H -NMR-Singulett der Methylprotonen von **2b** spaltet bis -90°C nicht auf, was wir als Hinweis auf eine äquatoriale Position der NMe_3 -Liganden in einer trigonal-bipyramidal konfigurierten Mg-Umgebung werten.

b) Das ^1H -NMR-Singulett der OH-Protonen von **3d** spaltet bei -70°C in 2 Signale bei $\delta = 7.8$ und 8.7 , das ^{19}F -NMR-Singulett in 3 Signale bei $\delta = 4.3, 8.9$ und 13.6 auf. Der Zusatz von $\text{BF}_3 \cdot \text{OH}_2$ verstärkt das ^1H -Signal bei $\delta = 7.8$ und das ^{19}F -Signal bei $\delta = 4.3$. Wir schließen hieraus, daß Kondensationsgleichgewichte der Form (1) in der CD_2Cl_2 -Lösung auftreten, wobei das ^1H -Signal bei $\delta = 8.7$ dem Proton an der MgOB-Brücke, das ^{19}F -Signal bei $\delta = 13.6$ dem BF_3 an der MgOMg-Brücke und das ^{19}F -Signal bei $\delta = 8.9$ dem BF_3 des BF_3OH -Liganden zuzuschreiben sind. Die Anwesenheit von $\text{BF}_3 \cdot \text{OH}_2$ in der Lösung von **3d** in CD_2Cl_2 bewirkt auch, daß die Kopplung der Protonen von CH_3OH selbst bei -50°C unterbleibt, wenn man einen Tropfen hiervon in jene Lösung gibt, ein sicheres Zeichen für einen raschen Protonenaustausch zwischen der Säure $\text{BF}_3 \cdot \text{OH}_2$ und CH_3OH .



c) Die beiden Sorten von OH-Gruppen der Substanzen **3e**, **3f**, **4e** und **4f** sind erst bei -50°C als getrennte ^1H -NMR-Signale beobachtbar, und zwar findet man Signalpaare bei $\delta = 8.1/8.8$ (**3e**), $8.0/9.9$ (**3f**), $9.5/10.8$ (**4e**) und $9.5/11.4$ (**4f**), wobei wohl die jeweils kleinere Verschiebung der terminalen OH-Gruppe zuzuordnen ist.

Beim differentialthermoanalytischen Abbau der Phasen **2b**, **3c**, **3d**, **3e** und **4e** im N_2 -Strom von Atmosphärendruck werden zunächst die Schmelzpunkte der fünf Phasen beobachtet (s. u.). Die weiteren endothermen Phasenumwandlungen vollziehen sich nach einem einheitlichen Schema, wie thermogravimetrisch ermittelt wurde: Die Phasen **2b** und **3c** zerfallen direkt in die Phasen **2e** bzw. **3e** vom Typ $\text{Mg}(\text{OH})(\text{X})\text{L}$, und diese gehen ebenso wie die vorher isolierten und direkt in den Thermoanalysator eingebrachten Substanzen **3e** und **4e** in einem Schritt unter Abspaltung von BF_3 , H_2O und L in MgO über [Gl. (2)–(4)].



Die Verbindung **3d** zerfällt demgegenüber nach einem anderen Muster [Gl. (5)].

Anisotrope Kernresonanzphänomene bei Hydroxo(tetrahydrofuran)(trifluorhydroxoborato)magnesium (**1e**)

Die Verbindung $\text{Mg}(\text{OH})(\text{BF}_3\text{OH})(\text{THF})$ (**1e**), eine durchsichtige, hochviskose Masse, läßt sich entweder als heißer Schmelzfluß ins NMR-Meßröhrchen gießen oder besser durch Erhitzen von **1a** direkt im Meßröhrchen darstellen. Das ^1H -NMR-Spektrum

einer frisch bereiteten Probe stellt ein 13gliedriges Multiplett dar (Abb. 2a). Der Abstand zwischen allen benachbarten Teilpeaks beträgt 63 Hz (60 MHz-Gerät) bzw. 105 Hz (100 MHz-Gerät), das sind in beiden Fällen $\delta = 1.05$; ^1H - ^1H -Entkopplungsversuche führen demgemäß nicht zu einer Entartung der Signale, und das beobachtete Muster äquidistanter Linien kann nicht auf eine Spin-Spin-Kopplung zurückgeführt werden.

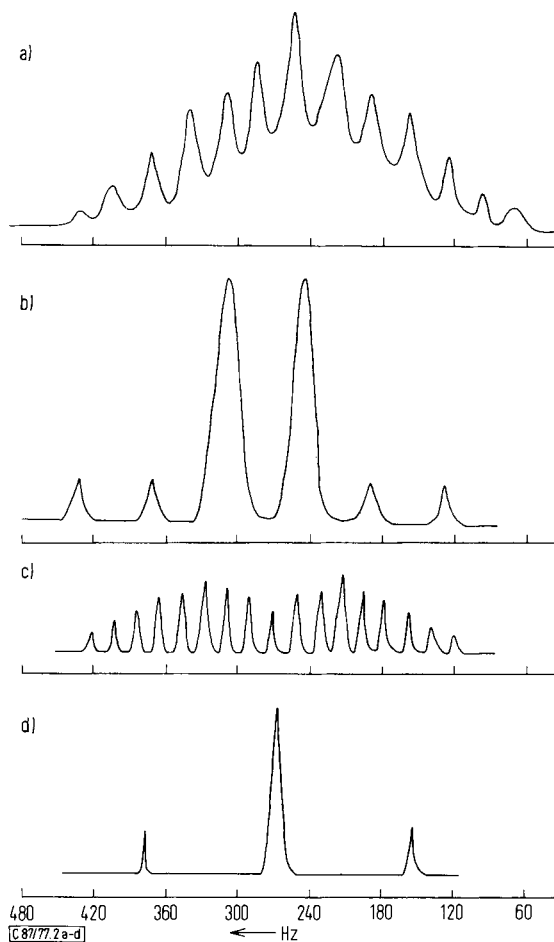


Abb. 2. ^1H - und ^{19}F -NMR-Signale von **1e** bei verschiedener Proben-Drehgeschwindigkeit v ; (a) ^1H -Signale, v normal; (b) ^1H -Signale, v überhöht; (c) ^{19}F -Signale, v normal; (d) ^{19}F -Signale, v überhöht

Erwartet worden wäre bei einer isotropen Verteilung der mehr oder weniger großen Molekülaggregate von **1e** die Abbildung dreier Signalgruppen im ^1H -NMR-Spektrum, nämlich für die α - und die β - CH_2 -Protonen von THF sowie für die OH-Protonen, wobei eine ähnliche Temperaturabhängigkeit der OH-Signale wie bei **3e**, **3f**, **4e** und **4f** beobachtbar sein sollte.

Ein derartiges „Erwartungsspektrum“ erhält man, wenn eine der folgenden Bedingungen eingehalten wird:

a) Mehrstündiges Tempern von **1e** bei ca. 100°C oder mehrtägiges Lagern bei Raumtemperatur vor der NMR-Messung,

b) Auflösen von **1e** in Dichlormethan, Aceton u. a.,

c) Erhöhung der Drehgeschwindigkeit des Meßröhrchens auf maximale Werte; das hierbei erzeugte Spektrum enthält noch starke Rotationsseitenbanden (Abb. 2b).

Das ^{19}F -NMR-Spektrum der ungelösten Substanz **1e** ergibt ähnliche Erscheinungen, nämlich ein Multiplett mit 17 äquidistanten Peaks im Abstand von 35.5 Hz (bei 60 MHz) voneinander und mit zwei Maxima der Einhüllenden (Abb. 2c). Das erwartete Singulett erhält man unter den gleichen Bedingungen wie beim ^1H -NMR-Spektrum. Bei maximaler Drehgeschwindigkeit des Meßröhrchens ist dieses Singulett wieder von starken Rotationsseitenbanden begleitet (Abb. 2d).

Wir vermuten, daß **1e** bei seiner Darstellung in einer bei Raumtemperatur metastabilen flüssig-kristallinen Ordnung anfällt. Das ^1H -NMR-Spektrum der bisher bekannten flüssig-kristallinen Phasen ist allerdings in der Regel so bandenreich, daß keine Feinstruktur, sondern nur die Einhüllende aller Resonanzsignale beobachtet wird, die dann eine ähnliche Struktur hat wie die gedachte Einhüllende der Resonanzsignale in Abb. 2a bzw. 2c. Das Zusammenbrechen flüssig-kristalliner Ordnungen bei der Erhöhung der Drehgeschwindigkeit oder vielfach schon beim beginnenden Rotieren des Meßröhrchens ist bekannt⁸⁾.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie dem *Freundeskreis der Aachener Hochschule* für die Förderung dieser Arbeit durch Personal- bzw. Sachmittel.

Experimenteller Teil

Die 10 dargestellten Magnesiumverbindungen waren stark hydrolyseempfindlich und wurden daher unter Luftausschluß in einer N_2 -Atmosphäre dargestellt und gehandhabt. Zur Trocknung von THF wurde dieses der Reihe nach je 24 h über Eisen(II)-sulfat, Natriumhydrid und zuletzt Natriumdraht und Benzophenon zum Rückfluß erhitzt; Methylenechlorid, $[\text{D}_2]$ Methylenechlorid, Pentan, n-Hexan, Benzol und Mesitylen wurden zur Trocknung über Natriumhydrid erhitzt. Die C-, H- und N-Bestimmung erfolgte durch mikroanalytische Verbrennung, die B-Bestimmung flammenphotometrisch in methanol. Lösung und die Mg-Bestimmung nach 24stdg. Hydrolyse komplexometrisch. Die NMR-Messungen wurden mit einem Spektrometer Jeol JNM-C-60-HL, in besonderen Fällen mit einem Spektrometer Jeol JNM-PS-100 vermessen (Lösungsmittel: CD_2Cl_2 bzw. CH_2Cl_2 ; TMS bzw. C_6F_6 als int. Standard, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ als ext. Standard). Für die Röntgenstrukturanalyse wurde ein Einkristalldiffraktometer PW 1100 von Philips verwendet. Die thermischen Abbauten wurden mit Hilfe eines Mettler Thermoanalyser TA2 mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 1 K min^{-1} ausgeführt. Alle Ausgangsverbindungen waren käuflich; die eingesetzten tertiären Amine wurden über Kaliumhydroxid getrocknet und dann umkondensiert bzw. destilliert.

Tetrakis(tetrahydrofuran)bis(trifluorhydroxoborato)magnesium (1a): In einem mit Rührwerk, Rückflußkühler, Schutzgaseinleitungsrohr und zwei Tropftrichtern versehenen 2-l-Dreihalskolben werden 12.1 g (498 mmol) Magnesiumspäne und 10 ml THF vorgelegt. Dazu tropft man

⁸⁾ P. Diehl und C. L. Khetrapal in *NMR*, Bd. 1, S. 7, Springer, Berlin, Heidelberg 1969.

eine Lösung von 70.0 ml (501 mmol) 1-Bromnaphthalin in 20 ml THF und zwar nach Anspringen der Reaktion zunächst bei Raumtemperatur; gegen Ende der 1stdg. Zugabe erhitzt man das Gemisch auf dem Wasserbad. Während der Zugabe gibt man aus dem zweiten Tropftrichter laufend soviel einer Mischung aus gleichen Teilen Benzol und THF zu, daß gerade keine Grignard-Verbindung ausfällt. Nach 2stdg. Rühren der Mischung unter Rückfluß wird sie in einem Kühlbad bis zur völligen Starrheit abgekühlt. Jetzt setzt man in einem Guß 200 ml (1.58 mol) Diethylether-Bortrifluorid zu, stellt den Kolben in ein Bad mit kaltem Wasser und rührt kräftig, sobald die Mischung beweglich ist. Nach 15 h wird der gebildete Niederschlag filtriert und aus einer Mischung aus gleichen Teilen Benzol und THF umkristallisiert. Die Kristalle werden mit Pentan gewaschen und bei Raumtemp. i. Wasserstrahl-Vak. (20 Torr) 2 min lang getrocknet. Man erhält 87.0 g **1a** (36%), Zers.-P. 111°C.

$C_{16}H_{34}B_2F_6MgO_6$ (482.4) Ber. C 39.84 H 7.10 B 4.48 Mg 5.04
Gef. C 39.36 H 6.99 B 4.39 Mg 5.49

Beim Einsatz von *o*-Bromtoluol, 2-Brom-2-methylbutan, *p*-Bromtoluol bzw. Bromethan anstelle von 1-Bromnaphthalin wurde analog verfahren.

Tris(tetrahydrofuran)bis(trifluorhydroxoborato)magnesium (1b): Die Substanz **1b** entsteht aus **1a** durch Abspaltung von THF bei Raumtemp. i. Wasserstrahl-Vak. (10 Torr). Der Übergang von 15.6 g (32.3 mmol) **1a** in **1b** dauert 2 h.

$C_{12}H_{26}B_2F_6MgO_5$ (410.3) Ber. C 35.13 H 6.39 B 5.27 Mg 5.93
Gef. C 35.62 H 6.44 B 5.15 Mg 6.12

Hydroxo(tetrahydrofuran)(trifluorhydroxoborato)magnesium (1e): Man erhält **1e**, indem man 15.3 g (13.8 mmol) **1a** oder **1b** 15 min lang auf 180°C erhitzt.

$C_4H_{10}BF_3MgO_3$ (198.2) Ber. C 24.24 H 5.08 B 5.45 Mg 12.26
Gef. C 24.39 H 5.04 B 5.42 Mg 12.86

Bis(trifluorhydroxoborato)tris(trimethylamin)magnesium (2b): 14.8 g (30.9 mmol) **1a** werden bei 0°C 24 h in einem geschlossenen Kolben mit 18.9 g (320 mmol) NMe₃ umgesetzt. Der erhaltene farblose Festkörper wird abfiltriert, erst mit heißem Benzol, dann mit *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhält 11.4 g (100%) an **2b**; Schmp. 193–194°C. – NMR: δ¹H 2.76 (s, CH₃), 11.5 (s, OH); δ¹¹B 0.0 (s); δ¹⁹F 9.5 (s).

$C_9H_{29}B_2F_6MgN_3O_2$ (371.3) Ber. C 29.10 H 7.87 B 5.82 Mg 6.55 N 11.32
Gef. C 28.51 H 7.63 B 5.72 Mg 6.46 N 10.87

Bis(triethylamin)bis(trifluorhydroxoborato)magnesium (3c): Aus 15.3 g (31.7 mmol) **1a** und 25 ml (180 mmol) NEt₃ erhält man nach 24stdg. Rühren bei Raumtemp. in einem geschlossenen Kolben und nach Filtrieren, Waschen erst mit Benzol, dann mit *n*-Hexan und vorsichtigem Trocknen i. Wasserstrahl-Vak. (10 Torr) 13.1 g einer Substanz, die laut Analysen und ¹H-NMR-Spektrum vorwiegend aus **3c** besteht, dem noch etwas NEt₃ anhaftet; ein schärferes Trocknen führt teilweise zu **3d** (s. u.). Schmp. 203°C (laut DTA). – NMR: δ¹H 1.32 (t, *J* = 7.8 Hz, CH₃), 3.00 (q, *J* = 7.8 Hz, CH₂), 9.47 (s, OH); δ¹¹B 0.0 (s); δ¹⁹F 9.2 (s).

$C_{12}H_{32}B_2F_6MgN_2O_2$ (396.3) Ber. C 36.37 H 8.14 B 5.46 Mg 6.13 N 7.07
Gef. C 39.62 H 8.88 B 5.20 Mg 6.34 N 7.99

(Triethylamin)bis(trifluorhydroxoborato)magnesium (3d): 21.8 g (55.0 mmol) **3c** lassen sich durch 2stdg. Abziehen von NEt₃ bei 5 · 10⁻³ Torr in 16.5 g einer farblosen Substanz überführen, die vorwiegend aus **3d** besteht; das ¹H-NMR-Spektrum und die Analysenwerte zeigen, daß

noch etwas überschüssiges NEt_3 zugegen ist. Schmp. 210°C . – NMR: $\delta^1\text{H}$ 1.30 (mc, CH_3), 3.06 (mc, CH_2), 8.2 (s, OH); $\delta^{11}\text{B}$ 0.8 (s); $\delta^{19}\text{F}$ 5.2 (s).

$\text{C}_6\text{H}_{17}\text{B}_2\text{F}_6\text{MgNO}_2$ (295.1) Ber. C 24.42 H 5.81 B 7.33 Mg 8.24 N 4.75
Gef. C 25.93 H 6.02 B 7.23 Mg 8.40 N 4.86

Hydroxo(triethylamin)(trifluorhydroxoborato)magnesium (3e): 17.4 g (43.9 mmol) **3e** werden in heißem Mesitylen gelöst. Der in der Kälte entstehende farblose Niederschlag wird filtriert, mit n-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhält 7.91 g (79%) **3e**, Schmp. 245°C . – NMR: $\delta^1\text{H}$ 1.30 (mc, CH_3), 3.05 (mc, CH_2), 8.4 (s, OH); $\delta^{11}\text{B}$ 0.0 (s); $\delta^{19}\text{F}$ 8.3 (s).

$\text{C}_6\text{H}_{17}\text{BF}_3\text{MgNO}_2$ (227.3) Ber. C 31.70 H 7.54 B 4.76 Mg 10.69 N 6.16
Gef. C 30.61 H 7.23 B 4.58 Mg 10.91 N 6.29

Hydroxo(tetrahydrofuran)(triethylamin)(trifluorhydroxoborato)magnesium (3f): 12.4 g (54.5 mmol) **3e** werden in 50 ml Benzol gelöst und mit 10.0 ml (123.5 mmol) THF versetzt. Nach kurzem Rühren wird **3f** abfiltriert, mit n-Hexan gewaschen und i. Wasserstrahl-Vak. vorsichtig getrocknet. Man erhält 16.3 g (100%) **3f**, Schmp. 104°C . – NMR: $\delta^1\text{H}$ 1.31 (mc, CH_3), 1.93 (mc, THF- α - CH_2), 3.02 (mc, Et- CH_2), 3.75 (mc, THF- β - CH_2), 9.0 (s, OH); $\delta^{11}\text{B}$ 0.0 (s); $\delta^{19}\text{F}$ 8.9 (s).

$\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{BF}_3\text{MgNO}_3$ (299.4) Ber. C 40.11 H 8.42 B 3.61 Mg 8.12 N 4.68
Gef. C 39.71 H 8.11 B 3.42 Mg 8.59 N 4.54

Pumpt man THF bei 10^{-3} Torr wieder ab, so geht **3f** im Verlauf von 2 h vollständig in **3e** über.

Hydroxo(pyridin)(trifluorhydroxoborato)magnesium (4e): Eine Mischung von 15.5 g (32.1 mmol) **1a** und 25 ml (310 mmol) Pyridin wird 24 h bei Raumtemp. gerührt. Überschüssiges Pyridin wird zusammen mit freigewordenem BF_3 und THF in einem Strom heißen Stickstoffs abgetrieben. Der zurückbleibende farblose Festkörper wird aus Benzol umkristallisiert. Nach dem Waschen mit n-Hexan und Trocknen i. Wasserstrahl-Vak. erhält man 5.9 g (90%) an **4e**, Schmp. 280°C . – NMR: $\delta^1\text{H}$ 7.87 (mc, *o*-H), 8.13 (mc, *p*-H), 8.72 (mc, *m*-H), 10.2 (s, OH); $\delta^{11}\text{B}$ 0.0 (s); $\delta^{19}\text{F}$ 6.9 (s).

$\text{C}_5\text{H}_7\text{BF}_3\text{MgNO}_2$ (205.2) Ber. C 29.26 H 3.44 B 5.27 Mg 11.85 N 6.82
Gef. C 29.23 H 3.41 B 5.15 Mg 12.04 N 6.79

Hydroxo(pyridin)(tetrahydrofuran)(trifluorhydroxoborato)magnesium (4f): 14.1 g (68.7 mmol) **4e** und 20.0 ml (247 mmol) THF ergeben einen farblosen Festkörper, der abfiltriert, mit n-Hexan gewaschen und i. Wasserstrahl-Vak. getrocknet wird. Es entstehen 18.8 g (100%) **4f**, Schmp. 91°C . – NMR (-50°C): $\delta^1\text{H}$ 1.95 (mc, α - CH_2), 3.73 (mc, β - CH_2), 7.69 (mc, *o*-H), 8.05 (mc, *p*-H), 8.67 (mc, *m*-H), 9.54 und 11.42 (s, OH); $\delta^{11}\text{B}$ 0.0 (s); $\delta^{19}\text{F}$ 9.6 (s).

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{BF}_3\text{MgNO}_3$ (277.3) Ber. C 38.98 H 5.45 B 3.90 Mg 8.77 N 5.05
Gef. C 38.18 H 5.36 B 3.75 Mg 9.05 N 5.92

[87/77]