

Beiträge zur Chemie des Bors, 118<sup>1)</sup>

## Struktur und Dynamik von Hexamethylborazin-Aluminiumbromid

Klaus Anton, Hermann Fußstetter und Heinrich Nöth\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 29. Dezember 1980

Aluminiumbromid koordiniert in seinem 1:1-Addukt mit Hexamethylborazin über ein N-Atom. Der Borazin-Ring verliert dadurch seine Planarität, seine BN-Abstände variieren zwischen 139 und 154 pm, wie aus der Röntgenstrukturanalyse des monoklin kristallisierenden Addukts hervorgeht ( $R_w = 0.076$ ). Die Ringkonformation wird durch schwache intramolekulare und intermolekulare Br-B-Wechselwirkungen geprägt. In Lösung zeigt das Addukt fluktuierendes Verhalten oberhalb von 276 K.

Contributions to the Chemistry of Boron, 118<sup>1)</sup>

### Structure and Dynamics of Hexamethylborazine-Aluminium Tribromide

Aluminium tribromide in its 1:1 adduct with hexamethylborazine coordinates with one nitrogen atom. This results in a loss of the planarity of the borazine ring system, and the BN bond lengths vary now from 139 to 154 pm as shown from an X-ray crystal structure determination of the monoclinic adduct ( $R_w = 0.076$ ). The ring conformation is additionally influenced by weak intramolecular and intermolecular Br-B interactions. The adduct shows fluctional behaviour in solution at temperatures higher than 276 K.

Borazine sind schwache Lewis-Basen. Grund dafür ist die für ein BN-System ausgeglichene und symmetrische Elektronendichteverteilung in dem planaren Ringsystem<sup>2)</sup>. Diese zeichnet u. a. verantwortlich dafür, daß bei Umsetzungen mit Lewis-Säuren des Bors  $BX_3$  nur Substitutions-, nicht aber Additionsprodukte nachweisbar sind.

Der Ersatz der  $BX_3$ -Komponente gegen eine andere starke Lewis-Säure könnte folgende Konsequenzen haben:

- 1) die Umsetzung bleibt bei Raumtemperatur auf der Adduktstufe stehen,
- 2) die Umsetzung führt über diese Stufe in Folgereaktionen zu weiteren Produkten.

Im Falle von 1) wäre zu prüfen, ob Borazin als ein-, zwei- oder dreizähliger Ligand wirkt, im Fall von 2), ob die BN-Komponente des Borazins sich in die EX-Bindung der Lewis-Säure  $EX_n$  einschieben kann oder ob die Borgruppierung RB unter Eliminierung von  $RBX_2$  gegen die Gruppe  $EX_{n-2}$  ersetzt wird. Letzteres würde zu neuen Heterocyclen führen.

Bisher liegt nur eine Strukturanalyse eines koordinierten Borazins vor:  $(CH_3CH_2B-NCH_2CH_3)_3Cr(CO)_3$  enthält einen gewellten  $B_3N_3$ -Ring, und die Bindung

zum Metallzentrum erfolgt über die drei Ringstickstoffe<sup>3)</sup>. Von den weiteren Addukten von Borazinen mit Lewis-Säuren<sup>4)</sup> haben *Becher* und *v. Behren*<sup>5)</sup> die 1:1-Addukte von  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$  und  $\text{GaCl}_3$  mit Hexamethylborazin schwingungsspektroskopisch untersucht. Sie leiteten daraus eine  $C_3$ -Symmetrie für die Addukte ab.

Im Zuge einer systematischen Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen Lewis-Säuren und Borazinen untersuchten auch wir das 1:1-Addukt von Hexamethylborazin und Aluminiumbromid.

### Darstellung und Eigenschaften

Bei der Darstellung des Addukts nach (1) folgt man zweckmäßig der angegebenen Stöchiometrie, obwohl diese nicht kritisch ist. Das sehr hydrolyseempfindliche **1** kristallisiert aus Benzol in sechsseitigen Blättchen oder kurzen Säulen. Es ist in aromatischen Kohlenwasserstoffen gut löslich, desgleichen in Cyclohexan, schlecht in Pentan oder Hexan.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eignet sich ebenso wie  $\text{CHCl}_3$  nicht als Lösungsmittel, da Halogenaustausch erfolgt. Tetrahydrofuran verdrängt aus **1** das Borazin. Tetramethylsilan setzt sich mit **1** unter  $\text{CH}_3/\text{Br}$ -Austausch um. Für Tieftemperatur-NMR-Untersuchungen bietet sich somit nur Toluol als Lösungsmittel an.



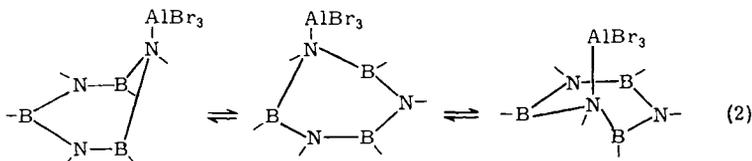
### Kernresonanzuntersuchungen

Die NMR-Daten der Tab. 1 belegen eine Wechselwirkung zwischen Hexamethylborazin und  $\text{AlBr}_3$  in Lösung. Für diese spricht vor allem eine geringe, aber deutliche Frequenzerniedrigung des  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Signals relativ zu  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  sowie die Frequenzerhöhung des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signals relativ zum freien Borazin.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen (in ppm) für Hexamethylborazin, Aluminiumbromid und **1** in  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$  bei 298 K

	$\delta^1\text{H}$		$\delta^{13}\text{C}$		$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{27}\text{Al}$
	$\text{NCH}_3$	$\text{BCH}_3$	$\text{NCH}_3$	$\text{BCH}_3$		
$(\text{CH}_3\text{NBCH}_3)_3$	2.78	0.50	34.50	0.80	36.5	—
$(\text{CH}_3\text{NBCH}_3)_3 \cdot \text{AlBr}_3$	2.64	0.50	34.90	0.80	42.2	82.5
$\text{Al}_2\text{Br}_6$	—	—	—	—	—	87.7

Erstere läßt sich erklären, wenn an die Stelle von Br als viertem Koordinationspartner in  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  ein stärkerer Donor tritt, während die Abschirmungsänderung am Bor-Kern in erster Näherung einen Entzug von Elektronendichte nahelegt. Beide Änderungen weisen auf AlN-Koordination in **1** hin. Da jeweils nur ein  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal für den Liganden beobachtet wird, könnte das Borazin dreizählig sein und das Al-Atom dementsprechend hexakoordiniert. Dem steht aber der  $\delta^{27}\text{Al}$ -Wert gegenüber, der nur mit einer Tetraoordination im Einklang steht<sup>6)</sup>. Hieraus folgt, daß **1** in Lösung ein fluktuierendes System sein sollte. Hiermit stimmt auch die Konzentrationsunabhängigkeit der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale überein, die eine intramolekulare Wanderung der Lewis-Säure nach (2) nahelegt.



Die Fluktuation friert bei etwa 276 K ein. Bei 273 K erkennt man bereits deutlich die für eine starre Struktur von **1** zu erwartenden Signale für die  $\text{CH}_3\text{B}$ - und  $\text{CH}_3\text{N}$ -Gruppen. Wegen der größeren Signalbreite der  $\text{CH}_3\text{B}$ -Protonen wird die Signalaufspaltung dieser Gruppe deutlicher erst bei 263 K. Jedoch beobachtet man bereits bei 273 K zwei  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale (42.9 und 37.1 ppm im Flächenverhältnis 2:1). Ersteres ist sehr viel breiter als letzteres in Übereinstimmung damit, daß sich die beiden B-Atome in einer weniger symmetrischen Umgebung befinden. Und ihre geringere Abschirmung entspricht dem Formelvorschlag, gemäß dem für diese Bor-Atome jeweils nur mehr ein  $\text{sp}^2$ -N-Atom als  $\pi$ -Elektronenpaardonor zur Verfügung steht. Durch eine Röntgenstrukturanalyse sollte die Struktur von **1** gesichert werden.

### Kristallstruktur

**1** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/a$  mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die relevanten Daten finden sich in den Tabellen 2–4. Abb. 1 zeigt einen ORTEP-Plot eines **1**-Moleküls. Es enthält eine  $\text{AlBr}_3$ -Einheit, die an eines der drei N-Atome des Hexamethylborazins gebunden ist. Allerdings trifft die von *Becher* und *v. Behren*<sup>5)</sup> aus schwingungsspektroskopischen Daten abgeleitete  $C_s$ -Punktsymmetrie im festen Zustand auf **1** nicht zu, da die Struktur keine Symmetrieelemente erkennen läßt.

Tab. 2. Kristalldaten von Hexamethylborazin-Aluminiumbromid (**1**)

Summenformel $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{AlB}_3\text{Br}_3\text{N}_3$	Formelmasse 431.36
$a$ 1371.9 (7) pm	$Z = 4$
$b$ 874.9 (2) pm	$\rho_f = 1.79 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
$c$ 1391.9 (5) pm	$\rho_{\text{exp.}} = 1.75 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
$\beta$ 107.603 (3)°	$\mu = 74.7 \text{ cm}^{-1}$
$V$ 1592.4 · 10 <sup>-30</sup> m <sup>3</sup>	

Durch die Koordination von  $\text{AlBr}_3$  an das Stickstoffatom N1 geht nicht nur die Ringplanarität des Borazins verloren, sondern auch die Gleichheit der BN-Bindungslängen<sup>7)</sup>. In **1** wird die kürzeste BN-Bindungslänge mit 139 pm gefunden, die längste mit 154 pm. Ein Alternieren der Bindungslängen ist in der Reihe N1B2/N1B6, N3B2/N5B6, N3B4/N5B4 erkennbar. Diese Befunde stimmen recht befriedigend mit einer theoretischen Untersuchung des Borazinium-Ions  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_7^+$  überein<sup>8)</sup>, wie aus Abb. 2 hervorgeht. Dieses Borazinium-Ion ist nach den Berechnungen allerdings planar, während der Borazin-Ring in **1** deutlich von der Planarität abweicht.

Die im Vergleich mit  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_7^+$  etwas kürzeren N1B2- und N1B6-Abstände gehen sicher darauf zurück, daß in **1** kein echter Ammonium-Stickstoff vorliegt. Die positive

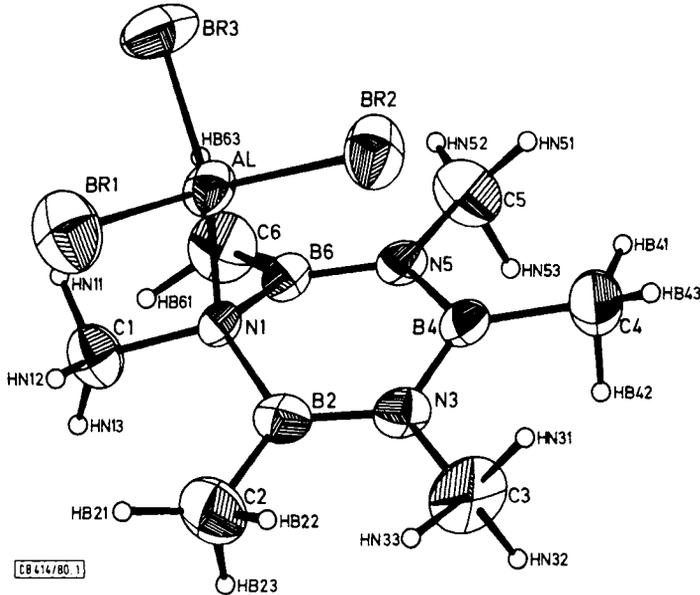


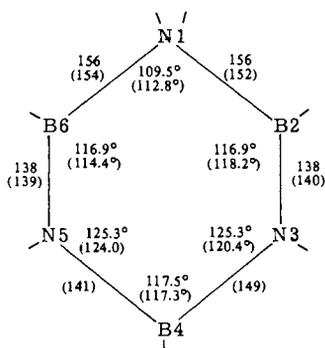
Abb. 1. ORTEP-Plot von Hexamethylborazin-Aluminiumbromid (1).  
Die  $U$ -Werte des isotropen Temperaturfaktors wurden um den Faktor 0.2 reduziert

Tab. 3. Atomlageparameter ( $\times 10^5$ ) und  $U_{ij}$  ( $\times 10^3$ ) der anisotropen Temperaturfaktoren,  
definiert durch  $\exp[-2\pi^2(h^2a^*{}^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12} \dots)]$

	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Al	596 (2)	3748 (4)	7176 (2)	30 (2)	46 (2)	39 (2)	2(2)	9(1)	4(2)
Br1	-768 (1)	2558 (2)	6071 (1)	43 (1)	100 (1)	66 (1)	-27(1)	6(1)	-9(1)
Br2	759 (1)	2891 (2)	8755 (1)	51 (1)	110 (1)	49 (1)	8(1)	20(1)	24(1)
Br3	377 (1)	6324 (2)	7089 (1)	71 (1)	54 (1)	85 (1)	21(1)	24(1)	0(1)
N1	1810 (6)	3296(10)	6697 (6)	30 (4)	20 (7)	35 (5)	1(4)	10(4)	6(4)
B2	2125 (9)	1668(19)	7022 (1)	27 (7)	50(13)	57 (9)	-6(7)	21(6)	-8(8)
N3	2732 (7)	1418(12)	8018 (7)	51 (6)	22 (8)	49 (6)	-2(5)	19(5)	6(5)
B4	3131 (9)	2733 (2)	8703 (9)	34 (7)	47(14)	37 (7)	14(7)	11(5)	3(8)
N5	3075 (6)	4196(11)	8259 (7)	38 (5)	15 (8)	51 (6)	-2(5)	3(4)	-8(5)
B6	2621 (9)	4484(16)	7242 (9)	32 (7)	30(11)	44 (8)	2(6)	15(6)	9(7)
C1	1437 (8)	3505(15)	5566 (7)	55 (7)	51(10)	32 (6)	-6(7)	13(5)	0(1)
C2	1682(12)	321(17)	6266(11)	95(12)	56(12)	72(10)	-9(9)	3(8)	22(8)
C3	2986(13)	-132(16)	8405(12)	113(12)	13(12)	99(12)	0(8)	23(9)	29(9)
C4	3608(10)	2411(18)	9858 (9)	62 (8)	96(13)	39 (7)	15(8)	5(6)	3(7)
C5	3658(11)	5456(17)	8887(10)	81(10)	51(11)	75(10)	-18(9)	-8(7)	-37(9)
C6	2831(10)	5888(16)	6666(10)	63 (9)	43(11)	76(10)	-19(7)	14(7)	-4(8)
HN11	1127 (8)	4649(15)	5483 (7)						
HN12	823 (8)	2692(15)	5292 (7)						
HN13	1970 (8)	3396(15)	5136 (7)						
HB21	1037(12)	294(17)	5589(11)						
HB22	1570(12)	-511(17)	6797(11)						
HB23	2373(12)	53(17)	6081(11)						
HN31	2796(13)	-94(16)	9103(12)						
HN32	3771(13)	-491(16)	8555(12)						
HN33	2488(13)	-934(16)	7897(12)						
HB41	3928(10)	3498(18)	10165 (9)						
HB42	4162(10)	1788(18)	9660 (9)						
HB43	3417(10)	1758(18)	10435 (9)						
HN51	3485(11)	5405(17)	9543(10)						
HN52	3722(11)	6636(17)	8605(10)						
HN53	4372(11)	4875(17)	8963(10)						
HB61	2730(10)	5720(16)	5673(16)						
HB62	3628(10)	6111(16)	7054(10)						
HB63	2375(10)	1848(16)	6763(10)						

Tab. 4. Atomabstände und Bindungswinkel von  $(\text{CH}_3\text{NBCH}_3)_3 \cdot \text{AlBr}_3$  (1). Standardabweichungen stehen in Klammern

Atomabstände [pm]		Bindungswinkel [Grad]			
Al-Br1	228.2 (3)	Br1-Al-Br2	108.8 (1)	B4-N5-B6	124.0 (10)
Al-Br2	226.8 (3)	Br2-Al-Br3	110.6 (2)	B4-N5-C5	117.9 (10)
Al-Br3	227.3 (4)	Br1-Al-Br3	110.3 (1)	C5-N5-B6	117.5 (11)
Al-N1	201.1 (8)	Br1-Al-N1	106.2 (3)		
N1-B2	151.7 (18)	Br2-Al-N1	114.0 (3)	N1-B2-N3	118.2 (11)
N3-B2	140.1 (16)	Br3-Al-N1	106.8 (3)	N1-B2-C2	119.1 (11)
N3-B4	149.0 (17)			C2-B2-N3	122.5 (13)
N5-B4	141.3 (17)	Al-N1-B2	106.0 (16)		
N5-B6	138.7 (14)	Al-N1-B6	104.6 (6)	N3-B4-N5	117.3 (10)
N1-B6	154.3 (15)	Al-N1-C1	105.5 (6)	N3-B4-C4	118.5 (13)
N1-C1	151.3 (12)	B2-N1-C1	113.6 (8)	C4-B4-N5	124.2 (12)
N3-C3	146.2 (15)	B6-N1-C1	113.4 (8)		
N5-C5	148.1 (14)	B6-N1-B2	112.8 (7)	N5-B6-N1	114.4 (11)
B2-C2	157.5 (19)			N5-B6-C6	125.4 (11)
B4-C4	156.7 (16)	B2-N3-B4	120.4 (11)	C6-B6-N1	120.1 (10)
B6-C6	154.2 (17)	B2-N3-C3	120.9 (11)		
		C3-N3-B4	118.7 (10)		

Abb. 2. Berechnete Molekülparameter für das Borazinium-Ion  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_7^+$  und für 1 gefundene (Werte in Klammern)\*

Formalladung am N1-Atom und die dadurch aufgehobenen BN- $\pi$ -Wechselwirkungen haben zur Folge, daß letztere zwischen B2 und N3 bzw. B6 und N5 verstärkt und bei B4N3 sowie B4N5 geschwächt werden. Insofern kann man die Atome B2 und B6 einem Monoaminoboran-Typ zuordnen, während B4 mehr einem Bis(amino)boran entspricht. In Übereinstimmung damit steht der Trend der  $\delta^{11}\text{B}$ -Werte. Der N1C1-Abstand ist durch die Koordination von  $\text{AlBr}_3$  deutlich länger geworden als die NC-Bindungen zu den trikoordinierten N-Atomen. Die BC-Abstände unterscheiden sich wesentlich weniger als die NC-Abstände.

\* ) Bindungslängen für B4N3 und B4N5 werden in Lit.<sup>8)</sup> nicht angeführt; jedoch wird konstatiert, daß diese etwas länger als im neutralen Borazin (142 pm) sind.

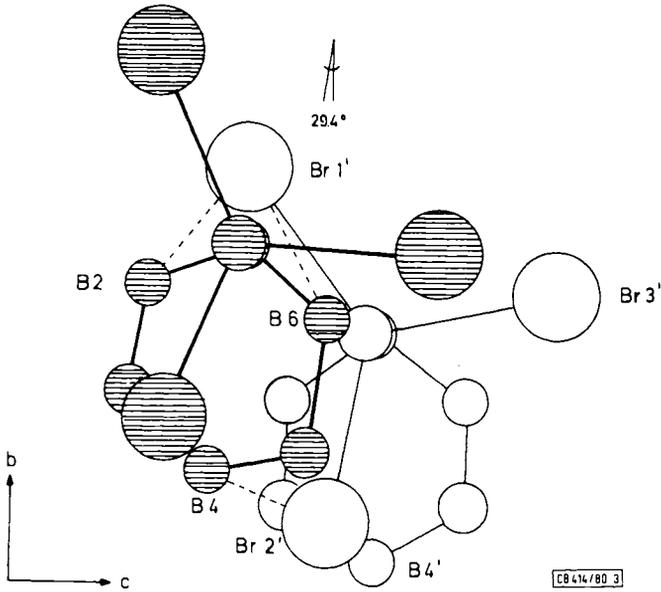


Abb. 3. Projektion zweier 1-Moleküle auf die  $bc$ -Ebene. Die gestrichelten Linien zeigen die kürzesten intermolekularen Abstände an

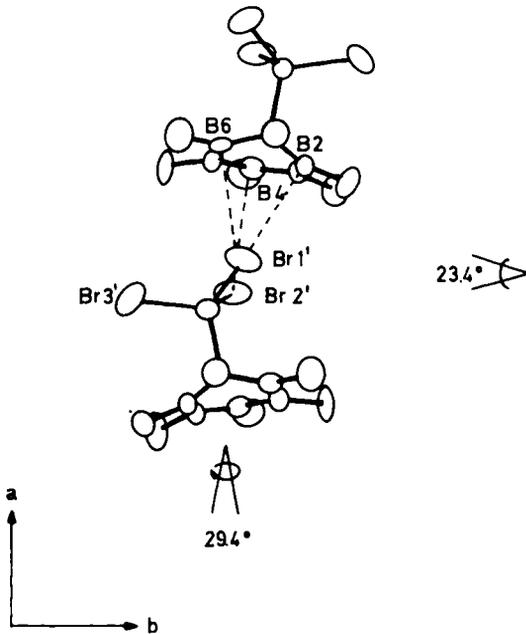


Abb. 4. Projektion zweier 1-Moleküle auf die  $ab$ -Ebene. Wechselwirkung von  $\text{Br } 1'$  und  $\text{Br } 2'$  mit Ring-B-Atomen. Die 1-Moleküle sind in der  $a$ -Richtung um  $29,4^\circ$ , in der  $b$ -Richtung um  $23,4^\circ$  gegeneinander verdreht

Das Aluminium-Atom ist in **1** leicht verzerrt tetraedrisch von den Substituenten umgeben. Die AlBr-Abstände sind nur wenig länger als die der terminalen AlBr-Bindungen in  $\text{Al}_2\text{Br}_7^-$ <sup>9)</sup>. Mit 201 pm liegt der AlN-Abstand zwischen den für 1:1-Addukte von  $\text{AlCl}_3$  mit Aminen und für 1:2-Addukte gefundenen<sup>10)</sup>. Dies ist ein Hinweis auf die geringere Basizität des Borazins.

Die eigenartige Ringkonformation wird wahrscheinlich durch intra- und intermolekulare Wechselwirkungen hervorgerufen. Sie läßt sich näherungsweise als Sessel-Twist-Konformation beschreiben. So beobachtet man z.B. für die  $\text{Br}_3\text{Al}-\text{NCB}_2$ -Gruppierung keine ideale gestaffelte Stellung der Al- und N-Substituenten. Ein stärkeres Verdrehen von Br2 in Richtung B4 würde diese zwar verbessern, hätte aber ungünstigere intermolekulare Wechselwirkungen zur Folge. Die Ebene B2N1B6 weist gegenüber der Ausgleichsebene durch die restlichen Ringatome des Borazins B2N3B4N5B6 eine Neigung von 34.3° auf. 12.7° beträgt der Interplanarwinkel zwischen den Ebenen B2N3B4 und B4N5B6.

Die intermolekularen Wechselwirkungen entnimmt man den Abb. 3 und 4. So läßt Abb. 3 erkennen, daß neben der intramolekularen Wechselwirkung Br2 ... B4 (328 pm, kürzester BBr-Abstand) eine intermolekulare Wechselwirkung von Br1' mit B2 und B6 (359 pm) vorliegt. Letztere unterscheiden sich nicht sehr viel von dem zweitkürzesten intramolekularen Abstand Br3B6 (342.9 pm).

Die Addition einer Lewis-Säure an Hexamethylborazin ändert somit die Geometrie dieses Heterocyclus tiefgreifend. Dies müßte sich in einer erhöhten Reaktionsbereitschaft z.B. gegenüber Nucleophilen äußern.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Bereitstellung des Bruker WP 200 Kernresonanzspektrometers und Herrn Professor *H. Jagodzinski*, München, sowie Herrn Dr. *Ch. Kalus*, München, für die Möglichkeit zur Benutzung des Vierkreisdiffraktometers. Herrn Professor *H. J. Becher* danken wir dafür, daß er uns die Ergebnisse von *v. Behren* zugänglich machte.

## Experimenteller Teil

Kernresonanzspektren: Bruker WP 200 NMR-Gerät, Standards internes TMS ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ), ext.  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  und 1 M  $\text{Al}(\text{OH})_3^{3+}$  (extern), Lösungsmittel und Locksubstanzen  $\text{C}_6\text{D}_6$  oder  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ . – Röntgenstrukturanalyse: Enraf Nonius Delft Diffraktis 585-Gerät mit Graphit Monochromator, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung. Die Auswertung der Daten erfolgte im Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften mit dem Programmpaket SHELX-76<sup>11)</sup>.

*Hexamethylborazin-Aluminiumbromid (1)*: Unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß wurden 3.273 g (12.27 mmol)  $\text{AlBr}_3$  in einem Schlenkkolben unter Argon-Schutzgas mit 2.018 g (12.27 mmol) Hexamethylborazin versetzt. Anschließend wurden 15 ml Benzol unter Argon-Gegenstrom hinzupipettiert und alles durch leichtes Erwärmen gelöst. Aus der schwach bräunlichen Lösung kristallisierte das Addukt beim Stehenlassen im Kühlschrank aus. Es wurde abgetrennt und aus 20 ml Benzol umgelöst. Die farblosen Blättchen, Ausb. 4.490 g (85%), schmolzen bei 119°C.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{AlB}_3\text{Br}_3\text{N}_3$  (431.4) Ber. C 16.71 H 4.21 Al 6.26 B 7.52 Br 55.57 N 9.74  
Gef. C 15.72 H 4.24 Al 6.86 B 7.99 Br 55.63 N 9.56

**Kristallstrukturbestimmung**

Ein 1-Kristall ( $0.3 \times 0.3 \times 0.1$  mm) wurde unter Argon in einer Lindemannkapillare fixiert. Nach optischer Justierung wurden die Orientierungsmatrix und die Zellkonstanten über die Zentrierung von 25 Reflexen bestimmt. Mittels  $2\theta$ -Abtastung im Bereich  $3^\circ < \theta < 35^\circ$  ( $-15 \leq h \leq 15$ ,  $0 \leq k \leq 10$  sowie  $-15 \leq l \leq 15$ ) wurden die Intensitäten von 8561 Reflexen gemessen. Nach je 50 Intensitätsbestimmungen ermittelte man die Intensitäten von 3 Standardreflexen; Nachjustierungen waren erforderlich. Da die Intensität der Standardreflexe während der Messung kontinuierlich um insgesamt 10% abnahm<sup>12)</sup>, wurden alle Intensitätsdaten entsprechend korrigiert. Nach Datenreduktion standen 2036 symmetrieunabhängige Strukturaktoren für die Strukturbestimmung zur Verfügung. Unter Zuhilfenahme des SHELX-76-Programmpakets wurde mit direkten Methoden das Phasenproblem gelöst. Die aus der besten Lösung berechnete *E*-Map ließ die drei Br-Atome erkennen. Nach Verfeinerung ihrer Ortskoordination mit Reflexen  $|F_o| > 4\sigma|F_o|$  wurde  $R = 0.4$  erreicht. Aus der anschließenden Fouriersynthese folgten alle restlichen Nichtwasserstoffatome. Die weitere Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren führte zu  $R = 0.11$ . Danach wurden die Positionen des H-Atoms rechnerisch erzeugt und die  $\text{CH}_3$ -Gruppen als starre Gruppen (Rotation um BC- und NC-Achsen) verfeinert. Nach 6 Zyklen FMLS-Verfeinerung konvergierte  $R_1$  unter Berücksichtigung von 1708 Reflexen mit  $|F_o| > 7\sigma|F_o|$  bei 0.089 und  $R_w$  bei 0.076 ( $w = -0.005$ )<sup>13)</sup>.

- <sup>1)</sup> 117. Mittel.: H. Nöth und R. Staudigl, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.  
<sup>2)</sup> S. D. Peyerimhoff und R. J. Buenker, Theor. Chim. Acta 19, 1 (1970); H. Bock in Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Bd. 23, S. 182ff., Springer, Berlin 1975.  
<sup>3)</sup> G. Huttner und B. Krieg, Chem. Ber. 105, 3437 (1972); R. Prinz und H. Werner, Angew. Chem. 79, 63 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 6, 91 (1967).  
<sup>4)</sup> H. Nöth,  $(\text{CH}_3\text{NBCH}_3)_3 \cdot n\text{TiCl}_4$ , unveröffentlicht.  
<sup>5)</sup> H. J. Becher und H. von Behren, unveröffentlichte Ergebnisse, s. H. von Behren, Diplomarbeit, Univ. Münster 1966.  
<sup>6)</sup> Die Bildung eines Ionenpaares  $[(\text{CH}_3\text{NBCH}_3)_3\text{AlBr}]\text{Br}_2$  ist wenig wahrscheinlich. Durch die hohe Ladung bedingt müßten sich die  $\delta$ -Werte ungleich stärker ändern. Hinzu kommt, daß das Lösungsmittel Toluol die Ionenpaarbildung nicht fördert.  
<sup>7)</sup> Der BN-Abstand in  $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3)_3$  ist noch unbekannt. Aus den bekannten Daten anderer Borazine ergibt sich ein Mittelwert von 141 pm.  
<sup>8)</sup> C. E. Doiron, F. Grein, T. B. McMahon und K. Vasudevan, Can. J. Chem. 57, 1751 (1979).  
<sup>9)</sup> E. Rytter, B. E. D. Rytter, H. H. Oye und J. Krogh-Moe, Acta Crystallogr., Sect. B 29, 154 (1973); 31, 2177 (1975).  
<sup>10)</sup>  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ : 194 pm; J. L. Atwood und P. A. Milton, J. Organomet. Chem. 52, 275 (1973);  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ : 196 pm; O. F. Grant, R. C. C. Kilean, J. L. Lawrence, Acta Crystallogr. Sect. B 25, 377 (1969);  $\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ : 205.1 pm; A. Ahmed, W. Schwarz, J. Weidlein und H. Hess, Z. Anorg. Allg. Chem. 434, 207 (1977).  
<sup>11)</sup> G. W. Sheldrick, Programme zur Strukturbestimmung, Cambridge 1976.  
<sup>12)</sup> Eine von R. Schlögel durchgeführte REM-Untersuchung des Kristalls zeigte, daß außer einem signifikant zu niedrigem Brom-Gehalt an Teilen der Kristalloberfläche teilweise auch reines  $\text{AlBr}_3$  vorlag, was auf eine Zersetzung des Kristalls hinweist.  
<sup>13)</sup>  $R_1 = \Sigma (|F_o| - |F_c|) / \Sigma |F_o|$ ;  $R_w = [\Sigma w (|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w |F_o|^2]^{1/2}$  mit  $w = 1/\tau^2 |F_o|$ .

[414/80]