

Beiträge zur Chemie des Bors, 127¹⁾

Hexamethylborazin-Galliumtrichlorid: Struktur in Lösung und in festem Zustand

Klaus Anton und Heinrich Nöth*

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

Eingegangen am 9. Dezember 1981

Contributions to the Chemistry of Boron, 127¹⁾

Hexamethylborazine-Gallium Trichloride: Structure in Solution and in the Solid State

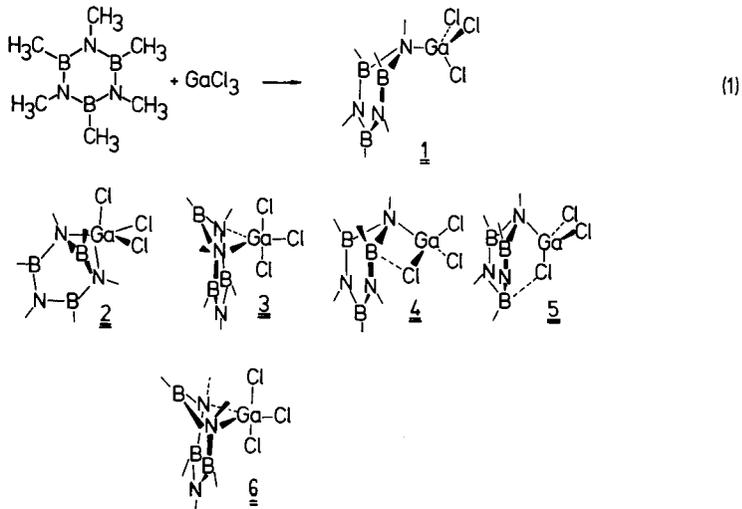
Hexamethylborazine forms a 1:1 adduct **1** with gallium trichloride. It is isostructural with hexamethylborazine-aluminium tribromide. The BN heterocycle is no longer planar, and the molecule adapts almost C_3 symmetry and contains a tetracoordinated nitrogen atom. **1** shows fluxional behavior in toluene solution at room temperature. The coordinated $GaCl_3$ will no longer change its coordination site at $T < 220$ K (two signals each for the CH_3N - and CH_3B -protons). However, at $T < 195$ K an additional splitting of the signals is observed – three signals for each type of CH_3 groups: this would be consistent with a pentacoordinated gallium atom and a bidentate borazine ligand.

Hexamethylborazin bildet mit Aluminiumtribromid ein stabiles, kristallines 1:1-Addukt. In ihm ist nur ein N-Atom des Ringes an $AlBr_3$ koordiniert. Durch die Addukt-Bildung geht nicht nur die Planarität des Borazin-Ringes verloren, sondern man beobachtet zugleich verschiedene BN-Bindungslängen²⁾. Da in einer Elementgruppe die Tendenz zu größeren Koordinationszahlen mit steigender Ordnungszahl zunimmt, könnte man beim Übergang zu Gallium- und Indium-Verbindungen erwarten, daß Borazin-Derivate als zwei- und dreizählige Liganden wirken. Aus diesem Grunde untersuchten wir die Donoreigenschaften von Hexamethylborazin gegenüber $GaCl_3$ und $InBr_3$, erhielten aber nur mit $GaCl_3$ ein 1:1-Addukt³⁾, gemäß (1).

NMR-Untersuchung in Lösung

In Toluol weist das ¹H-NMR-Spektrum von **1** bei Raumtemperatur nur zwei Signale im Flächenverhältnis 1:1 auf (δ ¹H 0.61 und 2.75), desgleichen ein einziges ¹¹B-NMR-Signal bei δ ¹¹B 41.5 mit einer Halbhöhenbreite von 345 Hz. Dies entspricht völlig den Verhältnissen von $(CH_3BNCH_3)_3 \cdot AlBr_3$ ²⁾. Danach wechselt der Akzeptor $GaCl_3$ im Rahmen der NMR-Zeitskala rasch seine Koordinationsstelle – das Molekül zeigt fluktuierenden Charakter.

Beim Abkühlen der Lösung auf 225 K spalten die CH_3N -Signale, bei 220 K die CH_3B -Signale auf: δ ¹H(NCH_3): 2.97 (1), 2.63 (2); (BCH_3): 0.69 (1), 0.59 (2)⁴⁾. Das Flächenverhältnis der Signale steht mit der Konstitution **1** im Einklang, gemäß der das Borazin als einzähliger Ligand wirkt. Die Koaleszenztemperatur liegt aber um 56 K niedriger als in $(CH_3BNCH_3)_3 \cdot AlBr_3$. Bei 195 K erfolgt im Fall von **1** eine weitere Aufspaltung der Protonenresonanzsignale in jeweils drei für die CH_3N - und CH_3B -Gruppen (δ ¹H(NCH_3): 2.97 (1), 2.67 (1), 2.56 (1); (BCH_3): 0.74 (1), 0.62 (1), 0.54 (1).



Die Signale bei 2.67 und 0.54 ppm sind breiter als die übrigen. Diese Beobachtung läßt sich mit einer Konstitution **2** erklären, gemäß der das Borazin als zweizähliger Ligand anzusehen ist. Das zu **2** stellungsisomere **3** mit beiden N-Atomen in der Äquatorebene kann man ausschließen, da für dieses Molekül eine Spiegelebene zu erwarten ist und somit nur zwei Signale. Eine echte Alternative zu **2** sehen wir in dem Rotameren **4**, in dem durch eine schwache koordinative Wechselwirkung zwischen einem Chlor- und Bor-Atom ebenfalls jeweils drei magnetisch nicht äquivalente Methylgruppen erzeugt würden. Aus geometrischen Überlegungen halten wir **3** für weniger wahrscheinlich als **2**. Die Konstitution **5** braucht hingegen aus Symmetriegründen nicht diskutiert zu werden.

Die NMR-Ergebnisse deuten somit an, daß Hexamethylborazin in der Kälte als zweizähliger Ligand die Koordinationszahl 5 am Ga-Atom ermöglicht. Aus diesem Grunde war die Kristallstrukturuntersuchung von **1** von besonderem Interesse.

Kristall- und Molekülstruktur⁵⁾

1 kristallisiert wie $(\text{CH}_3\text{NBCH}_3)_3 \cdot \text{AlBr}_3$ monoklin in der Raumgruppe $P2_1/a$ mit $Z = 4$. Die Elementarzellen sind einander sehr ähnlich, wie die in Tab. 1 aufgeführten Daten zeigen. Eine Kontraktion erfolgt bei **1** im Vergleich mit dem AlBr_3 -Addukt vor allem in der *a*- und *c*-Achse, während sich die *b*-Achse nur um 0.5% ändert. Dies legt nahe, daß die beiden Hexamethylborazin-Addukte isostrukturell sein könnten. Die Röntgenstrukturbestimmung bestätigte diese Vermutung.

Tab. 2 enthält die Ortskoordinaten (ohne H-Atome) und B_{ij} -Werte der Temperaturfaktoren, Tab. 3 die Bindungslängen und -winkel, Tab. 4 die Interplanarwinkel und Abb. 1 zeigt einen ORTEP-Plot des Moleküls.

Im Vergleich zur Röntgenstrukturbestimmung von $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3)_3 \cdot \text{AlBr}_3$ ($R_w = 0.076$) wurde bei **1** ein *R*-Wert von 0.046 erreicht. Daher stehen hier genauere Strukturdaten zur Verfügung. Herausragendes Merkmal von **1** ist, daß die BN-Bindungsabstände des Borazin-Ringes wesentlich „symmetrischer“ als im AlBr_3 -Addukt sind, d. h. der Borazin-Ring besitzt nahezu C_3 -Symmetrie. Den langen B2–N1- und B6–N1-Abständen (152.4, 152.2 pm) folgen kurze B2–N3- sowie B6–N5-Abstände (139.2, 139.6 pm). Wiederum längere BN-Bindungen findet man für B4–N3 und B4–N5 (146.7, 143.6 pm). Die einzelnen Bindungsabstandspaare sind aufgrund der Standardabweichungen als praktisch gleich lang anzusehen. Die Planarität des Hexamethylborazin-Ringes

Tab. 1. Kristallstrukturdaten von **1** und $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3)_3 \cdot \text{AlBr}_3$

Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{B}_3\text{Cl}_3\text{GaN}_3$ (1)	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{AlB}_3\text{Br}_3\text{N}_3$
Formelmasse	340.7	431.4
<i>a</i> [pm]	1328.5 (4)	1371.9 (7)
<i>b</i> [pm]	870.6 (3)	874.9 (2)
<i>c</i> [pm]	1376.8 (5)	1391.9 (5)
β [°]	107.89 (3)	107.60 (4)
<i>V</i> [pm ³]	$1.5158 \cdot 10^6$	$1.5924 \cdot 10^6$
<i>Z</i>	4	4
Raumgruppe	$P2_1/a$	$P2_1/a$
μ (cm ⁻¹)	24.1	74.1
d_{exp} (g · cm ⁻³)	1.53	1.75
d_r (g · cm ⁻³)	1.49	1.79
Zahl der unabhängigen Reflexe	2672	2036
davon mit $I > 1.92 \sigma(I)$	2101	1708*
Zahl der Parameter	145	145

* $I > 7 \sigma(I)$.Tab. 2. Ortsparameter und B_{ij} -Werte der Nichtwasserstoffatome von **1**. Die H-Atomlagen wurden in der abschließenden Verfeinerung festgehalten, desgleichen B (= 8.0)

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>			
Ga	0.04921(4)	0.37576(8)	0.71918(5)			
Cl1	-0.08679(11)	0.26863(22)	0.61204(12)			
Cl2	0.07127(12)	0.29226(23)	0.87092(11)			
Cl3	0.03349(13)	0.62164(20)	0.71128(14)			
N1	0.17528(28)	0.32181(45)	0.66760(28)			
B2	0.20322(47)	0.15632(72)	0.70123(49)			
N3	0.26814(31)	0.13360(56)	0.80079(31)			
B4	0.31172(46)	0.26101(88)	0.87074(50)			
N5	0.30722(30)	0.41045(48)	0.82548(32)			
B6	0.25803(45)	0.43954(71)	0.72204(49)			
C1	0.13329(40)	0.34251(67)	0.55253(37)			
C2	0.15122(59)	0.02091(73)	0.62600(55)			
C3	0.29123(58)	-0.02606(72)	0.84046(51)			
C4	0.36256(48)	0.23191(83)	0.98712(43)			
C5	0.37071(57)	0.53138(74)	0.89014(56)			
C6	0.28000(48)	0.58282(74)	0.66388(51)			
	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Ga	2.34(2)	4.34(3)	3.36(3)	0.09(3)	0.98(2)	0.05(3)
Cl1	3.10(6)	8.30(12)	5.16(8)	-1.86(7)	0.92(6)	-0.82(8)
Cl2	3.88(7)	8.92(12)	3.95(7)	0.59(8)	1.87(6)	1.44(8)
Cl3	6.12(9)	4.55(8)	7.28(10)	1.79(8)	2.52(8)	-0.16(9)
N1	2.46(17)	2.69(21)	2.71(18)	-0.03(15)	0.92(15)	-0.11(16)
B2	3.30(27)	2.90(35)	4.32(32)	-0.25(24)	1.78(25)	-0.26(27)
N3	3.73(20)	3.24(22)	3.64(21)	0.39(20)	1.43(17)	0.77(22)
B4	2.37(26)	5.39(43)	3.32(30)	0.70(27)	1.20(23)	0.10(31)
N5	2.70(18)	2.78(25)	3.63(22)	-0.37(16)	0.48(16)	-0.67(18)
B6	2.47(25)	2.15(26)	4.30(33)	0.06(21)	1.61(24)	-0.11(25)
C1	3.72(25)	5.10(37)	2.80(23)	0.25(24)	1.06(20)	0.32(24)
C2	7.26(41)	4.36(38)	6.95(40)	-1.23(32)	0.92(34)	-1.04(34)
C3	8.30(45)	3.64(38)	6.48(40)	1.21(31)	2.12(35)	2.36(31)
C4	5.17(32)	8.38(47)	3.31(28)	1.14(31)	1.26(25)	0.43(30)
C5	6.36(39)	4.46(39)	7.56(43)	0.13(30)	-0.31(34)	-1.14(34)
C6	4.55(31)	4.75(38)	7.22(39)	-0.70(27)	1.93(28)	0.76(31)

geht verloren⁶). Es liegt angenähert eine Halbsesselkonformation vor, in der die B6/N1/B2-Ebene gegenüber der Ausgleichsebene⁷) durch die Ringatome B2/N3/B4/N5/B6 um 31.3° geneigt ist (34.3° im AlBr_3 -Addukt²). Die Atome N3/B4/C4/N5 liegen nahezu koplanar. Relativ groß sind hingegen die Interplanarwinkel C6/B6/N5//B6/N5/B4 mit 19.8°. Alle übrigen wichtigen Interplanarwinkel des Ringes mit Ausnahme zur N1/C1/Ga-Ebene liegen unter 12°.

Tab. 3. Bindungslängen (in pm) und Bindungswinkel (in Grad) von 1

Ga-C11	216.2 (2)	C1-H11	99.6 (6)	Cl1-Ga-Cl2	110.75 (7)	B4-N5-B6	123.46 (48)
Ga-C12	214.6 (2)	C1-H12	96.7 (5)	Cl2-Ga-Cl3	111.63 (7)	B4-N5-C5	116.56 (49)
Ga-C13	215.0 (2)	C1-H13	104.2 (5)	Cl1-Ga-Cl3	110.30 (7)	C5-N5-B6	119.42 (48)
Ga-N1	206.4 (4)						
N1-B2	152.4 (7)	C2-H21	100.8 (7)	Cl1-Ga-N1	105.28 (12)	N1-B2-N3	116.95 (49)
N3-B2	139.2 (8)	C2-H22	99.2 (8)	Cl2-Ga-N1	112.02 (12)	N1-B2-C2	119.27 (51)
N3-B4	146.7 (9)	C2-H23	73.8 (7)	Cl3-Ga-N1	106.60 (12)	C2-B2-N3	123.61 (54)
N5-B4	143.6 (9)						
N5-B6	139.6 (8)	C3-H31	102.4 (7)	Ga-N1-B2	104.97 (32)	N3-B4-N5	116.41 (52)
		C3-H32	98.7 (7)	Ga-N1-B6	102.54 (31)	N3-B4-C4	120.80 (54)
N1-B6	152.2 (7)	C3-H33	102.2 (8)	Ga-N1-C1	104.73 (29)	C4-B4-N5	122.77 (55)
N1-C1	152.1 (6)						
N3-C3	149.1 (8)	C4-H41	105.3 (7)	B2-N1-C1	113.95 (40)	N5-B6-N1	144.96 (47)
N5-C5	146.7 (8)	C4-H42	91.0 (7)	B6-N1-C1	114.36 (40)	N5-B6-C6	124.53 (52)
B2-C2	158.1 (9)	C4-H43	91.1 (7)	B6-N1-B2	114.53 (42)	C6-B6-N1	120.47 (49)
B4-C4	155.7 (9)						
B6-C6	155.7 (9)	C5-H51	99.4 (8)	B2-N3-B4	122.68 (49)		
		C5-H52	105.0 (7)	B2-N3-C3	119.23 (49)		
		C5-H53	87.4 (7)	C3-N3-B4	117.98 (48)		
		C6-H61	78.2 (7)				
		C6-H62	99.3 (7)				
		C6-H63	99.4 (7)				

Tab. 4. Interplanarwinkel (in Grad) von 1

Ga/N1/C1//Ga/N1/B4	0.48	C2/B2/N3//B2/N3/B4	2.80	Atom-Abstände in pm von der Ebene B2/N3/B4/N5/B6	
Ga/N1/C1//Cl2/Ga/N1	17.23	B2/N3/B4//B2/N3/C3	2.73	B2:	-9.1
Ga/N1/B4//Cl2/Ga/N1	17.71	B2/N3/C3//C3/N3/B4	2.60	N3:	5.8
C1/N1/B2//C1/N1/B6	45.58	C3/N3/B4//N3/B4/N5	11.63	B4:	-6.6
		N3/B4/N5//N3/B4/C4	1.67	N5:	-1.4
		N3/B4/C4//C4/B4/N5	1.70	B6:	5.6
B2/N1/B6//B2/N3/B4/N5/B6	31.26	C4/B4/N5//B4/N5/C5	11.44		
		B4/N5/C5//B4/N5/B6	8.66		
		B4/N5/B6//N5/B6/C6	19.75		
		B2/N3/B4//B4/N5/B6	11.91		

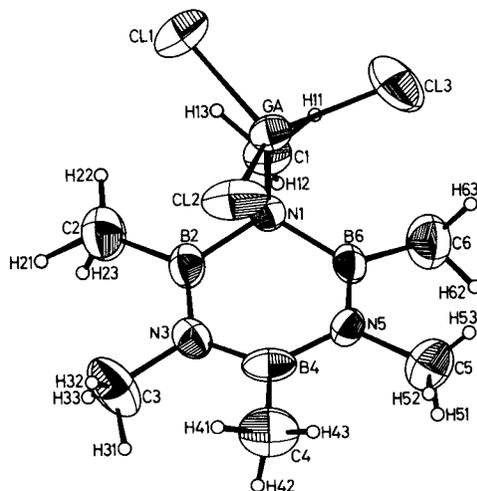


Abb. 1. ORTEP-Plot eines 1-Moleküls. Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit

Die Orientierung der GaCl_3 -Einheit in 1 ist ähnlich der des AlBr_3 in seinem Hexamethylborazin-Addukt. Das Cl-Atom Cl2 ist in Richtung des Bor-Atoms B4 orientiert; die Normalen zu Ga/N1/B4 und Cl2/Ga/N1 schließen einen Winkel von 17.7° ein. Dies hat einen relativ kurzen intramolekularen Cl2-B4-Abstand (320.3 pm) zur Folge. Der kürzeste intramolekulare Kontakt liegt aber zwischen H13 und Cl1 (270.7 pm) vor. Alle intermolekularen BCl-Wechselwirkungen sind deutlich größer (B2/C11 344.2 pm, Cl1 B6' 342.6, B4Cl2' 348.2 pm).

Die Ga–Cl-Abstände in **1** entsprechen dem Mittelwert der Ga–Cl-Bindungslängen in Ga_2Cl_6 ⁸⁾, bzw. dem Ga–Cl-Abstand im $\text{GaCl}_2(\alpha, \alpha'\text{-dipyridyl})^+$ -Kation⁹⁾. Ein direkter Vergleich des Ga–N-Abstands in **1** mit dem in $\text{GaCl}_3 \cdot \text{NR}_3$ ist wegen fehlender Daten nicht möglich. In $\text{GaH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ beträgt er 197.0 (9) pm¹⁰⁾, in $[(\text{CH}_2)_2\text{NGaH}_2]_3$ 198 pm¹¹⁾. Danach ist der in **1** ermittelte Ga–N-Abstand für tetrakoordiniertes Gallium mit 206.4 (4) pm relativ lang, entsprechend einer schwachen Bindung. Er ist allerdings kürzer als bei Ga–N-Bindungen mit hexakoordiniertem Gallium (209–211 pm)^{9,12)}.

In kristallinem **1** liegt somit ein einfaches Säure-Base-Addukt vor, das einen einzähnigen Borazin-Ring enthält. Die Molekülstruktur entspricht bezüglich der Ringe der schwingungsspektroskopisch geforderten C_s -Symmetrie¹³⁾ weitgehend, die aber in **1** in festem Zustand nicht voll realisiert wird.

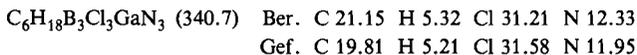
Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Arbeit, desgleichen dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF-Aktiengesellschaft* sowie Herrn Dr. habil. B. Wrackmeyer für anregende Diskussion und Fräulein H. Wagner für Mitarbeit bei der Röntgenstrukturbestimmung.

Experimenteller Teil

NMR-Spektren: Bruker WP 200-Gerät, in Toluol mit C_6D_6 als internem Lock. Röntgenstrukturbestimmung: Syntex R 3, Programmpaket XTL zur Strukturlösung.

Hexamethylborazin-Galliumtrichlorid (1): Unter Argon-Schutzgas wurden in ein Schlenkgefäß 534.3 mg (3.05 mmol) GaCl_3 und 499.8 mg (3.04 mmol) Hexamethylborazin eingewogen. Nach Zusatz von 12 ml Toluol erwärmte man auf 50 °C, bis eine klare Lösung vorlag. Bei langsamem Abkühlen, zuletzt im Kühlschrank (rd. 4 °C), fielen rechteckige Plättchen aus, die aus der kalten Lösung isoliert wurden. Ausb. 931.5 mg (90%), Schmp. 102 °C.

Die feuchtigkeitsempfindliche Verbindung löst sich gut in Benzol, Toluol oder CH_2Cl_2 , sehr schlecht in Hexan oder Pentan.



Kristallstrukturbestimmung

Ein Einkristall ($0.2 \times 0.3 \times 0.3 \text{ mm}^3$) wurde unter Argon in einer Lindemann-Kapillare montiert, am Diffraktometer optisch zentriert und aus 25 unabhängigen Reflexen eine Orientierungsmatrix ermittelt sowie die Gitterkonstanten bestimmt. Aus der experimentell bestimmten Dichte folgte $Z = 4$.

Im Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ wurden 5888 Reflexintensitäten im ω -Scan gemessen ($-15 \leq h \leq 15$; $-10 \leq k \leq 10$; $-16 \leq l \leq 16$) und nach jeweils 48 Messungen zwei Standardreflexe. Deren Intensität nahm über 173 h nur wenig ab. Auf eine empirische Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Nach Mittelung und Datenreduktion standen die Intensitäten von 2101 symmetrieunabhängigen Reflexe mit $I > 1.96\sigma(I)$ zur Verfügung. Aus systematischen Auslöschungen folgte eindeutig die Raumgruppe $P2_1/a$ (Nr. 14 Internationale Tabellen). Wegen der sehr ähnlichen Abmessungen der Elementarzelle (bei gleicher Raumgruppe) mit jener von $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3)_3 \cdot \text{AlBr}_3$ wurden die Atomparameter von Al und Br für die Lagen von Ga und Cl eingesetzt. Damit ergab sich R zu 0.309. Der Fouriersynthese ließen sich danach die Lagen der Nichtwasserstoffatome entnehmen. Nach jeweils 3 Cyclen Verfeinerung mit isotropen, dann mit anisotropen Temperaturfaktoren konvergierte R bei 0.058. Einer Differenzfouriersynthese entnahmen wir nun die Lagen aller H-Atome. Deren Lage wurde mit fixiertem $B = 8$ in 3 Cyclen verfeinert. Die abschließende Verfeinerung mit fixierten Atomparametern und B für die H-Atome schloß mit $R = 0.048$ ab.

- 1) 126. Mitteil.: *H. Nöth* und *R. Staudigl*, Chem. Ber. **115**, 1555 (1982).
- 2) *K. Anton* und *H. Nöth*, Chem. Ber. **114**, 2723 (1981).
- 3) In Br_2 setzte sich in siedendem Benzol in 12 Stunden nicht mit Hexamethylborazin um.
- 4) Wegen der größeren Linienbreite der CH_3B -Protonensignale erkennt man deren Aufspaltung erst bei einer, verglichen mit den CH_3N -Protonensignalen, um rd. 5°C niedrigeren Temperatur.
- 5) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50124, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 6) Obwohl die Kristallstruktur von Hexamethylborazin noch unbekannt ist, darf man aufgrund der Struktur anderer Borazine annehmen, daß seine Gerüststruktur D_{3h} -Symmetrie besitzt.
- 7) Abstände von dieser Ausgleichsebene betragen (in pm): B2 - 6.7, N3 9.3, B4 - 4.6, N5 - 2.1, B6 4.2.
- 8) *D. P. Stevenson* und *D. P. Schomaker*, J. Am. Chem. Soc. **64**, 2514 (1942).
- 9) *R. Restivo* und *G. J. Palenik*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 341.
- 10) *D. F. Shriver* und *C. E. Nordman*, Inorg. Chem. **2**, 1298 (1968).
- 11) *W. Harrison*, *A. Storr* und *J. Trotter*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 1554.
- 12) *G. Beran*, *A. J. Carty*, *H. A. Patel* und *G. J. Palenik*, J. Chem. Soc. D (Chem. Commun.) **1970**, 222; *Ch. C. Lennard*, Inorg. Chim. Acta **1967**, 347.
- 13) *H. von Behren*, Diplomarbeit, Univ. Münster 1966.

[430/81]