

Chem. Ber. 116, 3125 – 3132 (1983)

Koordinative Wechselwirkungen in Chelatkomplexen des Bors und des Siliciums, 4¹⁾

Vergleich der UV-spektroskopischen Eigenschaften und der Kristallstrukturen des tetrakoordinierten 1-(Difluorboryl)- und des pentakoordinierten 1-(Trifluorsilyl)-1,2,3,4-tetrahydro-1,10-phenanthrolins

Gerhard Klebe^a, Karl Hensen^a und Hartmut Fuess^{*b}

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Frankfurt/M.^a,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main, und

Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität Frankfurt/M.^b,
Senckenberganlage 30, D-6000 Frankfurt/Main 1

Eingegangen am 14. Januar 1983

In 1-(Difluorboryl)- (1) und 1-(Trifluorsilyl)-1,2,3,4-tetrahydro-1,10-phenanthrolin (2) kann sich eine intramolekulare Koordinationsbindung zwischen B bzw. Si und einem Stickstoffatom mit „nichtbindenden“ Elektronen zu einem $N \cdots B-N$ bzw. $N \cdots Si-N$ -Heterocyclus ausbilden. UV-spektroskopische Untersuchungen unterstreichen diese innere Komplexbildung in 1, dagegen sollte 2 als „offene“, nichtchelatisierte Verbindung vorliegen. Die Kristallstrukturen von 1 und 2 zeigen aber, daß in beiden Komplexen deutliche koordinative Wechselwirkungen auftreten. Das Bor befindet sich in tetraedrischer Umgebung, die $B \cdots N$ Koordinationsbindung (162.9(7) pm) ist um 8.6% gegenüber der anderen $B-N$ -„Einfachbindung“ (150.0(6) pm) aufgeweitet. In 2 liegt ein fünffachkoordiniertes Si in trigonal-bipyramidaler Anordnung vor, der Aufweitungsgrad der Adduktbindung ($Si \cdots N$ 196.9(4) pm) beträgt 13.7% im Vergleich zur „Einfachbindung“ ($Si-N$ 173.2(4) pm).

Coordinative Interactions in Chelated Complexes of Boron and Silicon, 4¹⁾

Comparison of UV Spectroscopic Data with the Crystal Structures of Tetracoordinated 1-(Difluoroboryl)- and Pentacoordinated 1-(Trifluorosilyl)-1,2,3,4-tetrahydro-1,10-phenanthroline

1-(Difluoroboryl)- (1) and 1-(trifluorosilyl)-1,2,3,4-tetrahydro-1,10-phenanthroline (2) are model substances for the investigation of intramolecular coordinative bonding. As a result of the interaction between B or Si and the „nonbonded“ electrons on nitrogen, a heterocyclic $N \cdots B-N$ or $N \cdots Si-N$ complex is formed. UV spectroscopic data underline the presence of coordinative bonding in 1, whereas 2 seems to be nonchelated. Crystal structure determination reveals in both cases pronounced coordinative interactions. Boron is found in tetrahedral geometry, the $B \cdots N$ coordinative bond (162.9(7) pm) is 8.6% extended as compared with the other $B-N$ „single-bond“ (150.0(6) pm). In 2 a pentacoordinated silicon is observed as center of a trigonal-bipyramid. The expansion of coordinative bonding ($Si \cdots N$ 196.9(4) pm) amounts to 13.7% in comparison with the $Si-N$ „single-bond“ (173.2(4) pm).

Die Halogenverbindungen des trivalenten Bors und des tetravalenten Siliciums setzen sich mit tertiären organischen Stickstoffbasen unter starker Wärmeentwicklung um. Aufgrund dieses Verhaltens werden die Zentralatome B und Si in diesen Verbindungen als Zentren von Lewis-Säuren angesehen. Koordinative Wechselwirkungen sind in Komplexverbindungen zu erwarten, die durch ihr molekulares Gerüst in wenigstens einer Konformation ein Bor- bzw. Siliciumatom als Lewis-acides Zentrum und ein Atom mit „nichtbindenden“ Elektronen so zueinander orientieren, daß ihr gegenseitiger Abstand kleiner als die Summe der van der Waals-Radien wird. In den Titelverbindungen **1** und **2** kann sich infolge dieser Adduktwechselwirkung unter Erweiterung der Koordinationssphäre am Zentralatom (zu tetravalentem Bor bzw. pentavalentem Silicium) mit dem tertiären Stickstoffatom (N-10) des aromatischen Ringsystems ein NBN- bzw. NSiN-Fünfringheterocyclus ausbilden. Da neben der gesuchten Koordinationsbindung in diesen Molekülen eine weitere Zentralatom-Stickstoffbindung vorhanden ist, ermöglicht eine Röntgenstrukturbestimmung den intramolekularen Vergleich der Abstände der beiden B–N- bzw. Si–N-Bindungen unterschiedlicher Natur.



1 und **2** sind durch Einleiten von gasförmigem Trifluorboran bzw. Tetrafluorsilan in eine Suspension des bei -90°C in *n*-Hexan bzw. Diethylether vorgelegten 1,2,3,4-Tetrahydro-1-lithio-1,10-phenanthrolins zugänglich. Der metallierte Ligand läßt sich aus dem freien Amin mit Butyllithium darstellen.

Strukturuntersuchungen

Absorptionseigenschaften im sichtbaren und ultravioletten Frequenzbereich

Auf der Suche nach einer leicht zugänglichen Größe, die eventuell Rückschlüsse auf eine Chelatisierung als Folge einer Lewis-Säure-Lewis-Base-Wechselwirkung in **1** und **2** zuläßt, fällt der deutliche Farbunterschied zwischen dem gelben Tetrahydrophenanthrolin, dem ebenfalls gelben Trifluorsilylkomplex und dem intensiv weinroten Difluorborylderivat auf. In fünf- und sechsgliedrigen Metall- und Halbmetallchelatkomplexen ist eine Bathochromieverschiebung des längstwelligsten Elektronenübergangs gegenüber der Bandenlage im freien Liganden häufig als ein Maß für die koordinative Wechselwirkung zwischen Zentralatom und Chelatliganden herangezogen worden²⁻⁵). So erfährt 8-Hydroxychinolin bei der Komplexierung an Metallatome eine bathochrome Farbverschiebung⁶⁻⁸) um 50–100 nm. Diese Änderung der Lage des Absorptionsmaximums ist auch zu beobachten, wenn man die Anregungsenergie von Chinolinderivaten vergleicht, die in 1- und 8-Stellung unterschiedlich substituiert sind. Für Liganden, die sich vom Chinolin ableiten, sollte daher die längstwellige Absorptionsbande bei einer Chelatisierung des Zentralatoms um 50–100 nm gegenüber der entsprechenden „offenen“ Verbindung bathochrom verschoben sein. Im nichtchelatisierten Fall bleibt das „freie“ Elektronenpaar am tertiären Stickstoff unbeeinflusst.

Da die Absorptionseigenschaften der jeweils solvatisierten bzw. reinen Verbindung (s. Tab. 1) kaum voneinander differieren, kann man annehmen, daß die Verbindungen (1, 2, 1,2,3,4-Tetrahydro-1,10-phenanthrolin), zumindest in dem Strukturteil, dessen molekularer Aufbau die Absorptionseigenschaften bestimmt, in fester wie gelöster Phase übereinstimmen. Wendet man die erwähnten Bathochromieverschiebungen als Indikator auf eine Chelatisierung des Zentralatoms in 1, 2 an, so läßt sich die Siliciumverbindung 2, deren Absorptionsverhalten stark dem des freien Liganden gleicht, als „offene“, nichtchelatisierte Verbindung bezeichnen. Der Borkomplex 1 ist dagegen wegen der um 80 nm längerwellig erfolgenden Absorption als Chelatkomplex zu klassifizieren.

Tab. 1. Absorptionsmaxima des freien Liganden und von 1 und 2

Verbindung	benzol. Lösung	Reinsubstanz
1,2,3,4-Tetrahydro-1,10-phenanthrolin	375 nm ($\epsilon = 3100$)	383 nm
2	385 nm	388 nm
1	461 nm	460 nm

Röntgenstrukturanalyse

Zur Überprüfung des angedeuteten Strukturunterschieds von 1 und 2 bezüglich der „inneren“ Komplexbildung sind von beiden Verbindungen Röntgenstrukturbestimmungen durchgeführt worden. Die Atompositionen, Abstände und Winkel sind mit der in den Abbildungen 1 und 2 verwandten Numerierung in den Tabellen 2 – 5 wiedergegeben *).

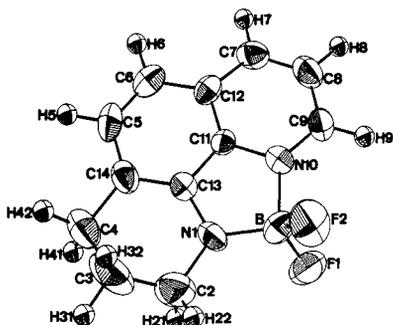


Abb. 1. Molekülstruktur von 1, die Temperaturellipsoide umfassen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit

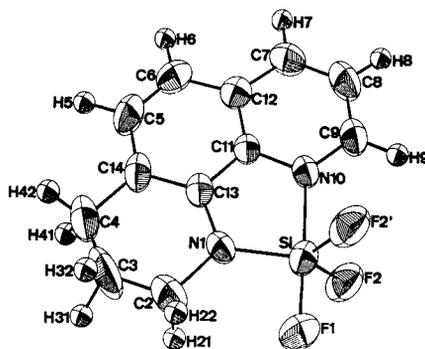


Abb. 2. Molekülstruktur von 2, die Temperaturellipsoide umfassen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit

*) Tabellen der anisotropen Temperaturfaktoren, der Atompositionen sowie der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50186, G. Klebe, Dissertation, Univ. Frankfurt/M. (1982), angefordert werden.

Tab. 2. Atompositionen und arithmetisches Mittel des auf die Hauptachsen transformierten Temperaturellipsoids von 1, in Klammern die Standardabweichungen

Atom	X	Y	Z	Ueq
F1	-.0537(3)	.4024(2)	.1179(3)	.081(2)
F2	.0060(3)	.4646(2)	.3377(3)	.054(4)
B	.0784(7)	.4129(4)	.2683(6)	.048(2)
N1	.1725(5)	.3274(2)	.3489(4)	.038(2)
N10	.2571(4)	.4635(2)	.2768(3)	.030(2)
C13	.3545(6)	.3268(3)	.3906(4)	.032(3)
C11	.4062(5)	.4073(3)	.3488(4)	.026(2)
C2	.1100(7)	.2517(4)	.4012(6)	.059(4)
C3	.2258(9)	.1715(4)	.4353(8)	.078(5)
C4	.4271(8)	.1802(3)	.5173(6)	.047(4)
C5	.6693(7)	.2819(3)	.4975(5)	.050(3)
C6	.7175(6)	.3601(3)	.4548(5)	.047(3)
C7	.6040(6)	.5139(3)	.3285(5)	.038(3)
C8	.4524(7)	.5695(3)	.2545(5)	.042(3)
C9	.2805(6)	.5432(3)	.2306(5)	.041(3)
C12	.5839(6)	.4282(3)	.3789(4)	.033(3)
C14	.4875(7)	.2629(3)	.4679(5)	.035(3)
H9	0.164(4)	0.582(2)	0.175(3)	
H8	0.473(4)	0.628(2)	0.220(3)	
H7	0.724(4)	0.533(2)	0.349(3)	
H6	0.844(4)	0.372(2)	0.480(3)	
H5	0.770(4)	0.238(2)	0.553(3)	
H21	0.122(4)	0.267(2)	0.504(3)	
H22	-0.023(4)	0.241(2)	0.330(3)	
H31	0.193(4)	0.122(2)	0.489(3)	
H32	0.190(5)	0.148(2)	0.332(3)	
H41	0.473(4)	0.188(2)	0.631(3)	
H42	0.488(5)	0.129(2)	0.505(4)	

Tab. 3. Atompositionen und arithmetisches Mittel des auf die Hauptachsen transformierten Temperaturellipsoids von 2, in Klammern die Standardabweichungen

Atom	X	Y	Z	Ueq
F1	.7545(3)	.2500(0)	.9200(3)	.066(2)
F2	.6491(2)	.4349(3)	.7069(2)	.067(1)
S1	.7559(1)	.2500(0)	.7518(1)	.046(1)
N1	.9628(4)	.2500(0)	.8044(4)	.048(2)
N10	.7649(3)	.2500(0)	.5500(3)	.043(2)
C13	1.0305(4)	.2500(0)	.6938(4)	.042(2)
C11	.9189(4)	.2500(0)	.5510(4)	.037(2)
C2	1.0784(7)	.2500(0)	.9569(6)	.085(4)
C3	1.238(1)	.225(1)	.974(2)	.15(1) +)
C4	1.3119(6)	.2500(0)	.8651(7)	.077(4)
C5	1.2319(6)	.2500(0)	.5818(6)	.064(4)
C6	1.1258(6)	.2500(0)	.4447(6)	.053(3)
C7	.8508(6)	.2500(0)	.2885(5)	.059(3)
C8	.6779(6)	.2500(0)	.2887(6)	.072(3)
C9	.6475(5)	.2500(0)	.4206(5)	.061(3)
C12	.9598(5)	.2500(0)	.4227(5)	.043(2)
C14	1.1906(5)	.2500(0)	.7103(5)	.055(3)
H9	0.541(4)	0.250(0)	0.419(4)	
H8	0.587(4)	0.250(0)	0.197(4)	
H7	0.852(4)	0.250(0)	0.199(4)	
H6	1.161(4)	0.250(0)	0.365(4)	
H5	1.345(4)	0.250(0)	0.593(4)	
H21	1.07(1)	0.38(2)	1.02(2)	+) +)
H22	1.05(1)	0.14(2)	1.02(2)	+) +)
H31	1.296(6)	0.316(6)	1.064(6)	+) +)
H32	1.226(7)	0.093(7)	0.98(1)	+) +)
H41	1.342(7)	0.373(8)	0.900(6)	+) +)
H42	1.410(6)	0.144(7)	0.863(6)	+) +)

+) zu 1/2 populiert

Tab. 4. Bindungsabstände und -winkel in 1 in pm bzw. [°], in Klammern die Standardabweichungen

Atom 1	Atom 2	Abstand(pm)	Atom 1	Atom 2	Abstand(pm)
B	F1	138.1(5)	C11	C12	139.0(7)
B	F2	136.9(7)	C2	C3	145.7(9)
B	N1	150.0(6)	C3	C4	146.2(9)
B	N10	162.9(7)	C4	C14	150.2(8)
N1	C13	135.7(6)	C5	C6	136.5(7)
N1	C2	144.4(8)	C5	C14	141.8(8)
N10	C11	136.7(5)	C6	C12	141.3(6)
N10	C9	132.0(6)	C7	C8	137.6(6)
C13	C11	140.1(6)	C7	C12	140.9(6)
C13	C14	137.0(6)	C8	C9	138.4(8)

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel(Grad)	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel(Grad)
N1	B	F1	115.1(4)	N10	C11	C12	124.6(4)
N1	B	F2	115.6(5)	C13	C11	C12	125.2(4)
N10	B	F1	108.3(4)	N1	C2	C3	113.7(6)
N10	B	F2	110.0(4)	C2	C3	C4	120.1(5)
N1	B	N10	98.2(3)	C3	C4	C14	111.1(4)
F1	B	F2	108.8(4)	C6	C5	C14	123.6(4)
B	N1	C2	132.1(4)	C5	C6	C12	120.1(5)
B	N1	C13	112.0(4)	C8	C7	C12	119.6(5)
C13	N1	C2	115.6(3)	C7	C8	C9	121.1(4)
B	N10	C9	133.2(4)	N10	C9	C8	120.8(4)
B	N10	C11	108.2(3)	C11	C12	C6	115.2(4)
C11	N10	C9	118.6(4)	C11	C12	C7	115.2(4)
N1	C13	C11	111.4(3)	C6	C12	C7	129.6(5)
N1	C13	C14	130.0(4)	C13	C14	C5	117.3(4)
C11	C13	C14	118.6(4)	C13	C14	C4	116.4(5)
N10	C11	C13	110.2(4)	C4	C14	C5	117.3(4)

Tab. 5. Bindungsabstände und -winkel in 2 in pm bzw. [°], in Klammern die Standardabweichungen

Atom 1	Atom 2	Abstand(pm)	Atom1	Atom 2	Abstand(pm)
Si	F1	162.1(3)	C11	C12	139.9(7)
Si	F2	159.0(2)	C2	C3	138.2(2)
Si	N1	173.2(4)	C3	C4	142.2(2)
Si	N10	196.9(4)	C4	C14	151.1(7)
N1	C13	138.9(6)	C5	C6	133.4(7)
N1	C2	147.6(5)	C5	C14	140.4(9)
N10	C11	136.4(5)	C6	C12	141.7(7)
N10	C9	132.4(5)	C7	C8	135.8(8)
C13	C11	139.3(5)	C7	C12	140.4(6)
C13	C14	137.5(6)	C8	C9	138.3(8)

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel(Grad)	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel(Grad)
F1	Si	F2	93.7(1)	N10	C11	C12	123.6(3)
F1	Si	N1	94.4(2)	C13	C11	C12	123.9(4)
F1	Si	N10	178.2(1)	N1	C2	C3	117.0(8)
F2	Si	N10	87.3(1)	C2	C3	C4	128.2(2)
F2	Si	F2	111.2(1)	C3	C4	C14	111.6(6)
N1	Si	N10	83.9(2)	C6	C5	C14	124.2(5)
N1	Si	F2	123.68(8)	C5	C6	C12	119.8(5)
Si	N1	C2	127.0(4)	C8	C7	C12	120.1(5)
Si	N1	C13	118.0(2)	C7	C8	C9	120.5(4)
C13	N1	C2	115.1(4)	N10	C9	C8	121.6(4)
Si	N10	C11	111.7(2)	C11	C12	C6	116.0(4)
Si	N10	C9	130.0(3)	C11	C12	C7	115.8(4)
C11	N10	C9	118.3(4)	C6	C12	C7	128.3(5)
N1	C13	C11	113.9(3)	C13	C14	C5	117.8(4)
N1	C13	C14	127.7(3)	C4	C14	C5	123.7(4)
C11	C13	C14	118.4(4)	C4	C14	C13	118.5(5)
N10	C11	C13	112.5(4)				

1-(Difluorboryl)-1,2,3,4-tetrahydro-1,10-phenanthrolin (1)

Die Strukturbestimmung von **1** zeigt das Bor in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung von zwei Fluor- und zwei Stickstoffatomen (s. Abb. 1). Die beiden geringfügig verschiedenen B–F-Bindungslängen liegen in der gleichen Größenordnung, wie sie an anderen Fluorboranen mit tetravalentem Bor gefunden wurden (133–140 pm). Sie sind etwas länger als B–F-Abstände in trivalenten Borverbindungen (131–134 pm). Die „koordinative“ Bor-Stickstoff-Bindung B–N10 weist eine deutliche Aufweitung von 8.6% gegenüber der zum Stickstoff des höher hydrierten Ringes (B–N1) auf. Sie ist weitaus kürzer als ein „reiner“ van der Waals-Kontakt (Schichtabstand graphitähnliches (BN)_x: 334 pm). Die B–N1-„Einfachbindung“ fällt mit 150.0 pm aus dem Abstandsbereich von B–N-Verknüpfungen in trivalenten Aminoboranen (138–147 pm) heraus. Die zweite, als „Adduktbindung“ zu bezeichnende, B–N-Verknüpfung (B–N10) liegt mit 162.9 pm in dem Bereich, der für diesen Bindungstyp besonders in Azoborolidinen (163–169 pm) und in Additionsverbindungen von trivalenten Boranen und tertiären Aminen (156–165 pm) gefunden wird. Der N1–B–N10-Winkel zeigt mit 98° eine beträchtliche Abweichung vom idealen Tetraederwinkel, besitzt aber auch eine deutliche Aufweitung zu dem i. a. bei Chelatkomplexen mit zweizähligen Liganden des vorliegenden Typs beobachteten Winkel von ca. 90° (vgl. 2).

1-(Trifluorsilyl)-1,2,3,4-tetrahydro-1,10-phenanthrolin (2)

Die Strukturaufklärung von **2** zeigt Si im Zentrum einer trigonal-bipyramidalen Anordnung (s. Abb. 2). Dabei ist der Ligand so entlang einer Kante des Koordinationspolyeders angeordnet, daß der an der koordinativen Verknüpfung beteiligte „Pyridin“-Stickstoff N10 eine axiale und das über eine „Einfachbindung“ mit dem Si verbundene N1 eine äquatoriale Position besetzen. Der Winkel N1–Si–N10 beträgt dabei 83.9°. Die weiteren Ecken der trigonalen Bipyramide werden von Fluoratomen eingenommen. Der Si–N1-„Einfachbindungsabstand“ fällt mit 173.2 pm in den Bereich von 169–181 pm (Mittelwert 175 pm) in vielen Silazanstrukturen. Die „Adduktdistanz“ zu N10 ist mit 196.9 pm um 13.7% gegenüber dem Si–N1 Abstand aufgeweitet und liegt damit deutlich unter dem van der Waals-Abstand (*Bondi*: 365 pm⁹, *Dräger*: 355 pm¹⁰). Die Bindungsabstände zwischen axialer und äquatorialer Si–F-Bindung differieren nur sehr geringfügig und decken sich mit anderen beobachteten Si–F-Bindungslängen. Ein Vergleich der Abstandsparameter von Si–F-Verknüpfungen in tetraedrisch (157–161 pm) und höher koordinierten (160–169 pm) Si-Verbindungen zeigt, daß diese Bindung von der Koordinationserweiterung am Si nur wenig beeinflusst wird. Die beiden axialen Substituenten bilden mit dem Si bei einem N10–Si–F1-Bindungswinkel von 178.2° eine nahezu lineare Anordnung.

Die Geometrie um das Silicium läßt sich mit den stereochemischen Modellvorstellungen über den strukturellen Aufbau von Übergangszuständen entlang einer S_N2-Substitutionsreaktion vereinbaren. Diesem Modell entsprechend hat das „eintretende Substrat“ (N10) die pyramidale Anordnung von N1, F2 und F2' um das Si „noch nicht“ invertiert. Das Si ist deutlich in Richtung F1 aus der Ebene der äquatorialen Substituenten ausgelenkt. Die Winkel zwischen diesen Resten und N10 sind folglich <90°, die entsprechenden zu F1 dagegen >90°.

In der Raumgruppe $P2_1/m$, die für die Verfeinerung gewählt wurde, liegt **2** mit dem überwiegenden Teil des Ringsystems, dem Si und F1 auf der Spiegelebene. Die einzelnen Atome besetzen die spezielle Lage der Symmetrie m .

Diskussion

Wie die Röntgenstrukturbestimmungen zeigen, liegen in beiden Komplexen **1** und **2** deutliche koordinative Wechselwirkungen vor, wenn man die Abstandsparameter der unterschiedlichen B–N- und Si–N-Verknüpfungen der Interpretation zugrunde legt. In **1** fällt die relative Aufweitung der koordinativen Bindung mit 8.6% geringer aus als in der Siliciumverbindung **2** (13.7%). Dort ist die Aufweitung allerdings größer als in dem von *Sheldrick* und *Wolfsberger*¹¹⁾ beschriebenen, cyclischen und pentakoordinierten (Trifluorsilyl)phosphanimin ($N \cdots SiF_3 - N$ 7%).

Die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalysen zeigen, daß die Schlüsse, die sich auf Unterschiede im UV-spektroskopischen Verhalten von **1** und **2** stützen, kaum geeignet sind, stichhaltige Aussagen über das Auftreten einer koordinativen Bindung zu liefern. Die häufig diskutierte Bathochromieverschiebung in Komplexverbindungen mit chinolinähnlichen Liganden vermag keine eindeutigen Hinweise auf das Vorliegen eines inneren Komplexes zu liefern. Eine detaillierte Bestimmung des elektronischen Aufbaus (z. B. Differenzelektronendichtebestimmung) muß eine Begründung für das unterschiedliche Absorptionsverhalten von **1** und **2** im sichtbaren Frequenzbereich liefern. Weitere Strukturuntersuchungen, vor allem in Lösung, wo moleküldynamische Umwandlungsprozesse die Stabilität von koordinativen Verknüpfungen aufzeigen können, müssen den Nachweis erbringen, ob die Adduktbindung in **1** und **2** als stabile, mit „normalen Einfachbindungen“ vergleichbare Bindung anzusehen ist.

Wir danken dem *Institut für Kernphysik der Universität Frankfurt/Main* für die Bereitstellung von Meßzeit auf dem Vierkreisdiffraktometer.

Experimenteller Teil

Wegen der starken Hydrolyseempfindlichkeit von **1**, **2** waren sämtliche Arbeitsschritte unter getrockneter Inertgasatmosphäre in geschlossenen Schlenckapparaturen auszuführen und es war auf eine gute Trocknung der Reagentien und Solventien zu achten¹²⁾. Die ¹H-NMR-Spektren sind mit TMS als internem Standard auf einem 270-MHz-Kernresonanzgerät der Fa. Bruker vermessenen worden.

1,2,3,4-Tetrahydro-1-(trifluorsilyl)-1,10-phenanthrolin (2): Zu 4.9 g (26.6 mmol) in 250 ml Ether gelöstem 1,2,3,4-Tetrahydro-1,10-phenanthrolin^{12,13)} tropft man während ca. 2 h unter Rühren bei -100°C die äquimolare Menge einer 20proz. Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan, die mit 40 ml Ether verdünnt wird. In die hellrote Suspension des gebildeten 1,2,3,4-Tetrahydro-1-lithio-1,10-phenanthrolins werden bei ca. -100°C während 3 h 10.8 g (103.7 mmol) Tetrafluorsilan eingeleitet. Nach beendeter Gaseinleitung läßt man über mehrere Stunden auf Raumtemp. erwärmen, wobei überschüssiges SiF₄ über ein Hg-Überdruckventil entweichen kann. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein orangefarbener Feststoff, der sich vom mitentstandenen LiF durch Extraktion mit 80 ml CH₂Cl₂ abtrennen läßt. Das Produkt wird durch Eintropfen des Extraktes in 200 ml *n*-Hexan als gelbes Pulver gefällt. Ausb. 2.5 g (9.3 mmol, 35%). Im Vak. bei 130°C wird durch Sublimation gereinigt (Zers. $>180^\circ\text{C}$). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta =$

8.66 (dd, 9-H); 8.42 (dd, 7-H); 7.64 (q, 8-H); 7.38 (d, 5-H); 7.20 (d, 6-H); 3.79 (t, 2-H); 2.88 (t, 4-H); 2.04 (mc, 3-H).

$C_{12}H_{11}F_3N_2Si$ (268.3) Ber. C 53.72 H 4.13 N 10.44 Gef. C 53.83 H 3.91 N 10.67

*1-(Difluorboryl)-1,2,3,4-tetrahydro-1,10-phenanthrolin (1)*⁵⁾: Analog der Darstellung von 2 läßt sich **1** in 200 ml *n*-Hexan aus ca. 24 mmol der 1-Lithio-Verbindung durch Einleiten von 7.0 g (103 mmol) BF_3 präparieren. Nach Extraktion von LiF mit 100 ml siedendem Benzol kristallisiert beim Abkühlen 1.0 g **1** (4.3 mmol, 18%) als dunkelrotes Pulver aus. Im Vak. läßt sich **1** bei 95 °C durch Sublimation reinigen. Zers. > 150 °C. – ¹H-NMR ($CDCl_3$): δ = 8.56 (dd, 9-H); 8.40 (dd, 7-H); 7.59 (q, 8-H); 7.31 (d, 5-H); 6.89 (d, 6-H); 3.57 (t, 2-H); 2.82 (t, 4-H); 2.06 (mc, 3-H).

$C_{12}H_{11}BF_2N_2$ (232.1) Ber. C 62.12 H 4.75 B 4.66 F 16.39 N 12.08
Gef. C 61.92 H 5.09 B 4.30 F 16.10 N 11.67

Die *Kristallzucht* von **1** und **2** gelang durch Sublimation i. Vak. in einem Temperaturgefälle von 3 °C (**1**: Verdampfungszone 90 °C, Abscheidungszone 87 °C; **2**: Verdampfungszone 100 °C, Abscheidungszone 97 °C).

Wegen der starken Hydrolyseempfindlichkeit wurden die Kristalle unter Argon selektiert und in Glaskapillaren eingeschmolzen.

Kristallstrukturanalysen

1 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ ($Z = 4$) mit $a = 833.3(3)$, $b = 1479.1(5)$, $c = 1018.9(4)$ pm, $\beta = 119.78(2)^\circ$, $V = 1090.0(14) \cdot 10^6$ pm³. **2** ist ebenfalls monoklin ($P2_1/m$, $Z = 2$) mit $a = 888.0(6)$, $b = 709.8(3)$, $c = 961.3(6)$ pm, $\beta = 109.88(5)^\circ$, $V = 569.8(11) \cdot 10^6$ pm³.

Zur Bestimmung der Kristallstrukturen wurden auf einem Syntex- $P2_1$ -Vierkreisdiffraktometer in einer Hemisphäre des reziproken Raums mit Nb-gemilterter Mo- K_α -Strahlung im $\Theta/2\Theta$ -scan für **1** 4724 Reflexe, für **2** 4562 Reflexe vermessen. Nach der Untergrundkorrektur (Profilanalyse)¹⁴⁾ und der Mittelung der Daten verblieben 1432 (**1**) bzw. 1103 (**2**) symmetrieunabhängige Reflexe. Die Strukturlösung erfolgte in beiden Fällen mit Hilfe Direkter Methoden (MULTAN)¹⁵⁾. Die Orts- und Temperaturparameter der Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop bis zu einem $R_w(F) = 0.053$ (**1**) bzw. $R_w(F) = 0.058$ (**2**) verfeinert.

¹⁾ 3. Mitteil.: G. Klebe, J. W. Bats und K. Hensen, Z. Naturforsch., eingereicht.

²⁾ H. K. Saha, J. Inorg. Nucl. Chem. **26**, 1617 (1964).

³⁾ M. J. Frazer und Z. Goffer, J. Chem. Soc. (A) **1966**, 544.

⁴⁾ F. Umland, E. Hohaus und K. Brodte, Chem. Ber. **106**, 2427 (1973).

⁵⁾ T. Schmidt-Hansberg, Dissertation, Univ. Frankfurt/M., 1979.

⁶⁾ R. Okawara und K. Kawakami, J. Organomet. Chem. **6**, 249 (1966).

⁷⁾ R. Okawara, K. Kawakami und M. Wada, J. Organomet. Chem. **4**, 159 (1965).

⁸⁾ L. Roncucci, G. Faraglia und R. Barbieri, J. Organomet. Chem. **1**, 427 (1964).

⁹⁾ A. Bondi, J. Phys. Chem. **68**, 441 (1964).

¹⁰⁾ M. Dräger, Z. Anorg. Allg. Chem. **423**, 53 (1976).

¹¹⁾ W. S. Sheldrick und W. Wolfsberger, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 22 (1976).

¹²⁾ K. Hensen und G. Klebe, J. Organomet. Chem. **209**, 17 (1981).

¹³⁾ I. F. Eckhard, R. Fielden und L. A. Summers, Aust. J. Chem. **28**, 1149 (1975).

¹⁴⁾ R. H. Blessing, P. Coppens und P. Becker, J. Appl. Cryst. **7**, 488 (1974).

¹⁵⁾ P. Main, L. Lessinger, M. M. Woolfson, G. Germain und J. P. Declercq, „MULTAN, a Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures“, Version 1977, Univ. York.

[10/83]