

Chem. Ber. 117, 2495 – 2503 (1984)

Beiträge zur Chemie des Bors, 140¹⁾

Bor-, Aluminium- und Galliumhalogenid-Addukte einer Tetraaminodibor-Verbindung

Klaus Anton, Heinrich Nöth und Hans Pommerening*Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 27. September 1983

Die Tetraaminodibor-Verbindung **1** lagert die Trihalogenide EX_3 ($E = B, Al, Ga; X = Cl, Br, I$) zu 1:1- bzw. 1:2-Koordinationsverbindungen an. Von diesen zeigt nur das thermisch stabilere BBr_3 -Addukt **1b** in Lösung im Gegensatz zu den $AlCl_3$ - und $GaCl_3$ -Addukten kein fluktuierendes Verhalten. Die 1:2-Addukte sind starr, und nach NMR-Spektren bildet sich nur die *meso*-Form. Die Struktur der 1:1-Addukte wurde durch Röntgenstrukturanalyse von **1g** gesichert; die Einkristalle enthielten ein *R*-konfiguriertes Molekül. Durch die Addition nimmt der sonst planare Diazaborolidin-Ring Briefumschlag-Konformation an.

Contributions to the Chemistry of Boron, 140¹⁾

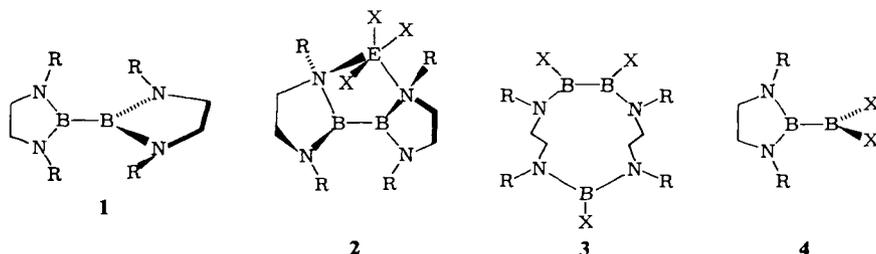
Boron, Aluminium, and Gallium Halide Adducts of a Tetraaminodiboron Compound

The tetraamino diboron compound **1** adds trihalides EX_3 ($E = B, Al, Ga, X = Cl, Br, I$) to yield 1:1- and 1:2-coordination compounds. The BBr_3 adduct **1b** is thermally stable and shows nonfluxional behaviour in solution in contrast to the $AlCl_3$ and $GaCl_3$ adducts. The 1:2 adducts are nonfluxional and, according to NMR spectra, only the *meso*-form is present. The structure of the 1:1-adducts was ascertained by an X-ray structure determination of **1g**. The single crystal contained *R* configured molecules. A change from planar to the envelope conformation of the diazaborolidine ring occurs on adduct formation.

Bis(dimethylamino)borane $[(CH_3)_2N]_2BY$ lagern Aluminium- und Galliumhalogenide EX_3 ($X = Cl, Br$) zu 1:1-Additionsverbindungen für $Y = CH_3$ bzw. C_6H_5 an²⁾. Mit $Y = Cl$ entstehen jedoch Salze mit Kationen des Bors der Koordinationszahl 2^{3,4)}. Im Gegensatz dazu reagieren Borhalogenide mit diesen Aminoboranen unter BN-Spaltung⁵⁾. Wesentlich stabilere 1:1-Addukte entstehen mit cyclischen Diaminoboranen, den 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaborolidinen⁶⁾. In diesem Fall bilden selbst Borhalogenide bei Raumtemperatur im festen Zustand stabile Addukte, die in Lösung im Gleichgewicht mit den ringoffenen *N,N'*-bis(borylierten) Ethylendiaminen stehen¹⁾ oder bei Borhalogenid-Überschuß die BY-Ringkomponente austauschen.

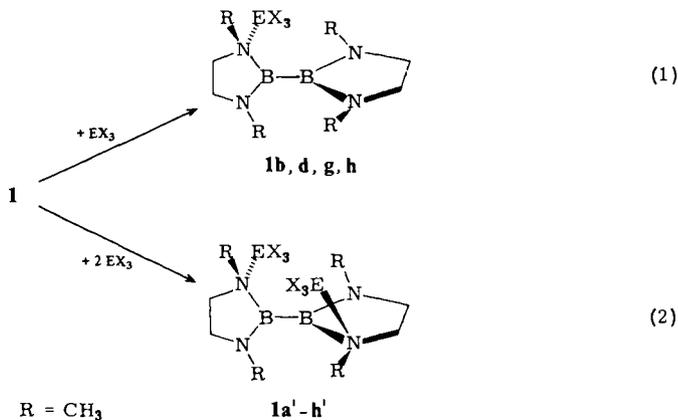
In die Untersuchungen zur Basizität haben wir nun 1,1',3,3'-Tetramethyl-2,2'-bi-1,3,2-diazaborolidin (**1**)⁷⁾ einbezogen. Drei Gründe waren hierfür maßgebend: 1) daß **1** gegenüber AlX_3 bzw. GaX_3 als bidentater Ligand gemäß **2** wirkt, 2) daß mit Borhalo-

geniden eine Ringaufweitung zu **3** erfolgt und 3) daß B–B-Spaltung unter Bildung des unsymmetrisch substituierten **4** stattfindet.



Darstellung der Addukte

1 reagiert mit EX_3 -Verbindungen gemäß (1) bzw. (2) unter Bildung der 1:1-Addukte **1b, d, g** und **h** bzw. der 1:2-Addukte **1a'–h'**. Diese übertreffen die thermische Stabilität der entsprechenden 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaborolidin-Addukte z. T. beträchtlich, denn **1b** und **1b'** überstanden z. B. 12stündiges Erhitzen unter Rückfluß in Hexan. Grund dafür dürfte sein, daß unter diesen Bedingungen weder eine Ringerweiterung von **1b** zu **3** noch bei **1a', 1b, 1b'** bzw. **1c'** eine Spaltung der BB-Bindung zu **4** stattfindet. Die thermische Zersetzung der AlX_3 - und GaX_3 -Addukte wurde bei Temperaturen $> 80^\circ C$ nicht untersucht. Jedoch legen die relativ scharfen Schmelzpunkte⁸⁾ nahe, daß beim Erhitzen keine Zersetzung erfolgt.

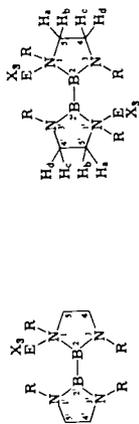


EX ₃	BCl ₃	BBr ₃	BI ₃	AlCl ₃	AlBr ₃	AlI ₃	GaCl ₃	GaBr ₃
	–	1b	–	1d	–	–	1g	1h
	1a'	1b'	1c'	1d'	1e'	1f'	1g'	1h'

Spektroskopische Untersuchungen

Die NMR-Spektren der Verbindungen **1b, d, g, h** schließen zweifelsfrei ringerweiterte Produkte vom Typ **3** oder BB-Spaltung zu **4** aus. Im Hinblick auf die in ihrer Konstitu-

Tab. 1. NMR-spektroskopische Daten der 1:1- und 1:2-Addukte von **1**. In Klammern stehen die Halbhöhenbreiten der Signale (in Hz). **1b** wurde in CDCl₃-Lösung gemessen, alle übrigen Verbindungen in C₆D₆/[D₂]Toluol. Die Löslichkeit von **1b'** war für die Aufnahme von ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren zu gering. Von **1c'** und **1f'** waren keine NMR-Spektren registrierbar



1b, d, g

1a', b', d', e', g', h'

	1	1b	1d	1g	1a'	1b'	1d'	1e'	1g'	1h'
$\delta^{11}\text{B}$	33.9 (170)	33.7 31.6 -5.1	35.6 (665)	35.9 (403)	37.0 (290) 9.3 (40)	37.2 -5.4	37.0 (317)	37.2 (375)	36.3 (318)	36.2 (435)
$\delta^{27}\text{Al}$	-	-	109.1 104.5	-	-	109.4 (89)	109.4 (89)	101.1 98	-	-
$\delta^1\text{H}$ CH ₃ (1,1')	3.03 (2)	2.72 (3)	3.03 (19)	3.01 (14)	2.65 (15)	2.47 (2)	2.47 (2)	2.48 (2)	2.49 (2)	2.45* (2)
CH ₃ (3,3')	3.03 (2)	2.72 (3)	3.03 (19)	3.01 (19)	2.48 (13)	2.44 (2)	2.44 (2)	2.41 (2)	2.43 (2)	2.27* (2)
CH ₂ (4,4')	2.65 (2)	3.21 (2)	2.58 (4)	2.65 (9)	2.79 M, d 2.28 M, c	2.91 M, d 2.32 M*	2.91 M, d 2.32 M*	3.02 d 2.24 c	3.01 M, d 2.24 M	2.98 d 2.45*
CH ₂ (5,5')	2.65 (2)	3.21 (2)	2.58 (4)	2.65 (9)	3.81 M, a 2.09 M, b	3.41 M, a 2.09 M*	3.41 M, a 2.09 M*	3.34 a 2.07 b	3.36 M, a 2.24 M	3.45 a 2.03*
$\delta^{13}\text{C}$ C(1,1')	35.8 (2)	36.3 (2)	36.8 (32)	35.7 (101)	44.5	41.0	41.0	42.1	41.5	42.4
C(3,3')	35.8 (2)	36.3 (2)	36.8 (32)	35.7 (101)	35.9	35.8	35.8	36.1	38.8	36.2
C(4,4')	53.4 (2)	53.7 (2)	53.4 (6)	53.2 (121)	53.1	52.4	52.4	52.8	52.4	52.9
C(5,5')	53.4 (2)	53.7 (2)	53.4 (6)	53.2 (121)	57.2	54.9	54.9	55.1	55.4	55.5

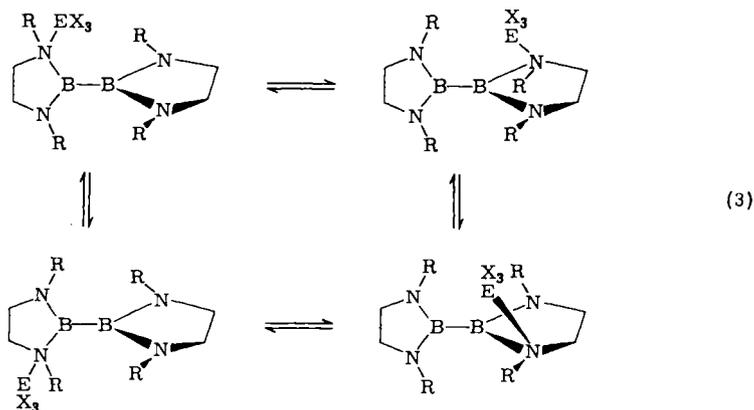
*) Breite Signale.

tion eindeutigen 1:2-Addukte bleibt für **1d'** – **h'** auch der Verbindungstyp **2** außer Betracht. Die Tab. 1 enthält die bei 25 °C gemessenen NMR-Daten. Die Zuordnung folgt den in Lit.⁶⁾ angegebenen Kriterien.

Im Gegensatz zu **1g** und **h** zeigt **1b** in Lösung kein fluktuierendes Verhalten: es weist drei ¹¹B-Kernresonanzsignale auf, wobei wir das Signal eines entschirmten Bor-Atoms bei $\delta^{11}\text{B} = 39.7$ dem Ringboratom zuordnen, an dessen Ring BBr_3 addiert ist. Das zweite Ringbor-Atom erfährt durch die BBr_3 -Addition einen geringfügigen Abschirmungsgewinn; diesen führen wir auf eine Verstärkung seiner $\text{BN}-\pi$ -Bindungen, d. h. eine Erhöhung der Elektronendichte an diesem B-Atom durch den induktiven Effekt des Nachbar-Bor-Atoms zurück, da letzteres durch die BBr_3 -Addition an Elektronendichte verarmt⁹⁾.

Durch die Addition der Lewis-Säure geht die Äquivalenz der CH_3 - und CH_2 -Gruppen des freien **1** verloren: 4 CH_3 -Signale sowie 3 (4) Multipletts für die CH_2 -Signale stehen in Übereinstimmung mit der formulierten koordinativen BN -Bindung.

1d' und **g'** zeigen recht einfache Lösungsspektren. Man beobachtet nur ein einziges, im Vergleich zur freien Base jedoch sehr breites ¹¹B-NMR-Signal. Beträchtliche Halbhöhenbreiten liegen auch bei den ¹H- und ¹³C-Signalen vor. Dies weist auf fluktuierendes Verhalten im Sinne eines Platzwechsels der EX_3 -Komponente nach (3) hin.



Keine Aufspaltung von ¹H-NMR-Signalen beobachteten wir bei –84 °C für **1d**, wohl aber für **1g** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ($\delta^1\text{H} = 3.06, 2.74, 2.53$ im Intensitätsverhältnis 6:4:10 bei –40 °C; $\delta^1\text{H} = 3.12, 2.94, 2.41$ im Intensitätsverhältnis 6:7:7 bei –84 °C, entsprechend einem teilweisen „Einfrieren“ der Fluktuation). Aus den temperaturabhängigen δ -Werten haben wir ein ΔG von 47 kJ mol^{-1} abgeschätzt, das eher einem oberen Grenzwert entspricht und zeigt, daß die Energiebarriere für die Fluktuation klein ist. Analoge Verhältnisse liegen in den 1:1-Addukten von Aluminium- und Galliumhalogeniden der 1,3,2-Diazaborolidine vor⁶⁾.

Die 1:2-Addukte **1a'** – **h'** zeigen in Lösung hingegen kein fluktuierendes Verhalten. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß im Gegensatz zu **1b**, **d**, **g**, **h** die Basizität der nicht durch koordinative Bindungen in Anspruch genommenen Stickstoffe durch die verstärkte $\text{BN}-\pi$ -Bindung stark reduziert ist. Die ¹H-NMR-Spektren sind Spektren höherer Ordnung im Bereich der CH_2 -Signale, wobei wir die beiden Tieffeldmultipletts

den H_a - bzw. H_d -Protonen zuordnen⁶). Diese Multipletts sind relativ breit und nur z. T. gut strukturiert; aus diesem Grunde sehen wir von einer vollständigen Analyse ab.

Die Verbindungen $1a' - h'$ fallen offenbar, statistisch bevorzugt, in der *meso*-Form an. Da zwei chirale Zentren vorliegen, könnten sich auch Diastereomere bilden, für die sich aber aus dem Löslichkeitsverhalten und aus den spektroskopischen Befunden keine Anhaltspunkte ergeben. Die Überprüfung durch Röntgenstrukturanalyse scheiterte an der ungünstigen Kristallqualität.

Molekül- und Kristallstruktur von **1g**

Da mit Ausnahme von **1b** die 1 : 1-Addukte in Lösung fluktuierendes Verhalten zeigen, sollte ihre Konstitution und Konfiguration durch eine Röntgenstrukturanalyse sichergestellt werden. Geeignete Einkristalle erhielten wir nur von **1g**. Der ORTEP-Plot in Abb. 1 bestätigt für den festen Zustand von **1g** das Vorliegen einer einfachen Koordinationsverbindung.

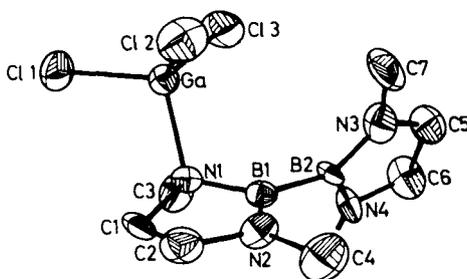


Abb. 1. ORTEP-Plot eines **1g**-Moleküls (ohne H-Atome), Thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit

Tab. 2. Strukturparameter von **1g**; Bindungslängen (in pm) und Bindungswinkel (in °); Standardabweichungen in Klammern

Ga-C11	215.5(4)	C11-Ga-C12	110.0(2)	C11-Ga-N1	106.7(4)
Ga-C12	214.7(5)	C12-Ga-C13	112.5(2)	C12-Ga-N1	108.8(4)
Ga-C13	215.0(5)	C13-Ga-C11	110.5(2)	C13-Ga-N1	108.1(4)
Ga-N1	199.9(11)				
		Ga-N1-B1	110.5(8)	B1-N1-C1	104.5(12)
C1-C2	152.8(21)	Ga-N1-C1	109.4(9)	B1-N1-C3	114.4(12)
C5-C6	151.0(24)	Ga-N1-C3	107.3(9)	C1-N1-C3	110.8(12)
B1-B2	170.5(23)				
N1-B1	153.6(19)	B1-N2-C2	115.3(13)	B2-N4-C6	110.8(13)
N1-C3	150.3(16)	B1-N2-C4	127.8(15)	B2-N4-C8	131.6(14)
N1-C1	151.3(18)	C2-N2-C4	116.8(13)	C6-N4-C8	117.2(15)
N2-B1	136.9(20)				
N2-C4	146.6(19)	N1-B1-N2	106.3(13)	N3-B2-N4	108.3(14)
N2-C2	147.3(18)	N1-B1-B2	127.4(14)	N3-B2-B1	125.6(14)
N3-B2	140.0(19)	N2-B1-B2	126.2(14)	N4-B2-B1	126.1(13)
N3-C5	144.3(20)				
N3-C7	143.9(20)	C2-C1-N1	106.3(12)	B2-N3-C5	110.2(14)
N4-B2	140.4(20)	C1-C2-N2	101.9(13)	B2-N3-C7	130.7(14)
N4-C8	144.0(19)	C6-C5-N3	105.8(15)	C5-N3-C7	119.1(14)
N4-C6	144.0(19)	C5-C6-N4	104.9(15)		

GaCl- und GaN-Bindungslängen entsprechen tetrakoordiniertem Gallium¹¹⁾. Verglichen mit der Struktur der freien Base **1**¹²⁾ bewirkt die Addition von GaCl₃ eine erhebliche Symmetrierniedrigung. Erwartungsgemäß verändern sich Atom-Abstände und Bindungswinkel vor allem in der Diazaborolidin-Einheit, an die GaCl₃ koordiniert ist. Diese Veränderungen entsprechen weitgehend jenen, die bei der Addition von GaCl₃ an 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin beobachtet wurden⁶⁾. Danach weitet sich die BN-Bindung zum tetrakoordinierten Stickstoff um etwa 12 pm, bezogen auf **1** (Durchschnittswert für die BN-Bindungen in **1**: 141.3 pm) auf, während sich die zweite BN-Bindung in diesem Ring um etwa 4 pm verkürzt. Die BN-Bindungen im zweiten Diazaborolidin-Ring unterliegen ebenfalls einer, allerdings geringfügigen, Verkürzung durch die GaCl₃-Addition (≈ 1 pm). Der BB-Abstand ändert sich praktisch nicht (169.3(9) in **1**, 170.5(23) pm in **1g**).

Durch die GaCl₃-Addition nimmt der den tetrakoordinierten Stickstoff enthaltende Ring Briefumschlag-Konformation dadurch an, daß sich das diesem N-Atom benachbarte C-Atom aus der Fünfringebene herausdreht. Der zweite BN₂C₂-Ring bleibt hingegen weitgehend planar. Seine Ebene schließt einen Winkel von 72.8° zur BN₂C₂-Ausgleichsebene des zweiten Fünfrings ein.

Der untersuchte Kristall enthielt nur eines der beiden möglichen Enantiomeren, und seine Moleküle besitzen *R*-Konfiguration. Dieser Befund legt nahe, daß die beiden Enantiomeren von **1h** nicht als Racemat auskristallisieren. In dieser Hinsicht gleicht **1h** dem oben erwähnten GaCl₃-Addukt, das ebenfalls in der *R*-Konfiguration beobachtet wurde.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir herzlich für die Förderung dieser Untersuchung. Dank gilt auch dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF Aktiengesellschaft* für die Unterstützung unserer Arbeiten. Für Mithilfe bei der experimentellen Durchführung dieser Untersuchung sowie für Diskussionen danken wir Dr. habil. *B. Wrackmeyer*, Frau Dr. *H. Prigge*, Frau *D. Ewald*, Frau *G. Hanatschek*, Frau *L. Moser* und Herrn *K. Schönauer*. Herrn Dr. *W. McDonald*, University of Leeds, gilt unser Dank für Ratschläge zur Strukturklärung.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 325-Spektrometer. – NMR-Spektren: Varian A 60 A; Jeol-FX-90, Bruker WP 200. Standards: $\delta^1\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$ iTMS, C₆D₆ oder CDCl₃, $\delta^{11}\text{B}$: BF₃ · O(C₂H₅)₂, extern; $\delta^{27}\text{Al}$: 1 M Al(OH)₃³⁺-Lösung, extern.

Die Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Verbindungen fordert das Arbeiten in einer trockenen N₂-Atmosphäre oder in einer Vakuumapparatur sowie die Verwendung wasserfreier Lösungsmittel.

1,1',3,3'-Tetramethyl-2,2'-bi-1,3,2-diazaborolidin (**1**, R = CH₃) wurde durch Enthalo-genieren von 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin erhalten⁷⁾. Die wasserfreien *Halogenide des Aluminiums- und Galliums* stellten wir aus den Elementen dar. Eingesetzt wurden mehrfach sublimierte Produkte, die in abgeschmolzenen Ampullen aufbewahrt wurden.

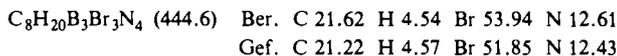
1,1',3,3'-Tetramethyl-2,2'-bi-1,3,2-diazaborolidin-1-Bortribromid (**1b**): 3.60 g **1** (23.7 mmol) wurden in 20 ml Hexan gelöst und bei –20°C unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 5.94 g BBr₃ (23.7 mmol) in 5 ml Hexan versetzt. Dabei fiel rasch ein farbloser Niederschlag bei exothermer Reaktion aus. Anschließend wurde 12 h, nach Zugabe von 5 ml CH₂Cl₂ weitere 12 h, unter Rückfluß gehalten. Das Produkt löste sich dabei nur wenig, wurde aber kristallin. Nach Ab-

Tab. 3. Angaben zur Darstellung und Charakterisierung der 1:1- und 1:2-Addukte von 1,1',3,3'-Tetramethyl-2,2'-bi-1,3,2-diazaborolidin

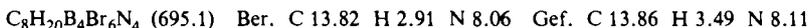
Verbindung	Methoden	I g (mmol)	EX ₃ g (mmol)	Hexan (ml)**	Ausb. g (%)	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	E
1 · 2 BCl ₃	C	1.04 (5.38)	1.23 (10.52)	50	1.87 (83)	137	C ₈ H ₂₀ B ₄ Cl ₆ N ₄ (428.4)	Ber. 22.44 Gef. 22.19	4.71 4.85	13.08 12.81	—
1 · AlCl ₃	B	0.47 (2.43)	0.33 (2.45)	25*	0.39 (49)	65	C ₈ H ₂₀ AlB ₂ Cl ₃ N ₄ (327.4)	Ber. 29.36 Gef. 27.31	6.16 6.03	17.21 16.17	8.25 8.19
1 · 2 AlCl ₃	B	0.45 (2.32)	0.65 (4.88)	25*	0.75 (70)	150–165	C ₈ H ₂₀ Al ₂ B ₂ Cl ₆ N ₄ (460.8)	Ber. 20.86 Gef. 16.55	4.38 3.94	12.16 9.04	11.72 13.67
1 · GaCl ₃	A	1.14 (5.88)	1.61 (5.71)	30	1.54 (73)	210	C ₈ H ₂₀ B ₂ Cl ₃ Ga ₂ N ₄ (370.2)	Ber. 25.97 Gef. 24.72	5.45 5.73	15.14 14.59	18.84 19.10
1 · 2 GaCl ₃	A	0.50 (2.58)	0.90 (5.11)	25	1.00 (71)	178	C ₈ H ₂₀ B ₂ Cl ₆ Ga ₂ N ₄ (546.2)	Ber. 17.60 Gef. 17.40	3.69 3.86	10.26 10.03	25.53 24.35
1 · 2 BI ₃	A	0.68 (3.51)	3.07 (7.84)	30	2.14 (62)	136–149	C ₈ H ₂₀ B ₄ I ₆ N ₄ (976.9)	Ber. 9.84 Gef. 10.26	2.06 2.75	5.73 5.60	—
1 · 2 AlBr ₃	A	0.59 (3.04)	1.96 (7.35)	35	2.02 (90)	90–110	C ₈ H ₂₀ Al ₂ B ₂ Br ₆ N ₄ (727.3)	Ber. 13.21 Gef. 11.93	2.71 3.54	7.70 7.10	—
1 · 2 AlI ₃	A	0.59 (3.04)	2.50 (6.13)	40	2.19 (71)	160–186	C ₈ H ₂₀ Al ₂ B ₂ I ₆ N ₄ (1009.3)	Ber. 9.52 Gef. 9.33	2.00 2.94	5.55 5.43	—
1 · 2 GaBr ₃	A	0.60 (3.09)	1.95 (6.30)	30	2.06 (82)	155	C ₈ H ₂₀ B ₂ Br ₆ Ga ₂ N ₄ (812.8)	Ber. 11.82 Gef. 11.49	2.49 2.69	6.89 6.84	—

*) Mäßig löslich in CH₂Cl₂. — **) Die 1:1-Addukte lösen sich wesentlich besser in Toluol oder Hexan (weniger gut löslich) als die 1:2-Addukte.

saugen, Waschen mit Pentan und Trocknen Ausb. 9.23 g (88%), Schmp. 153–154°C. **1b** ist in CH₂Cl₂, CHCl₃ und CH₂Br₂ gut löslich, in Pentan, Hexan und Benzol aber praktisch unlöslich.



1,1',3,3'-Tetramethyl-2,2'-bi-1,3,2-diazaborolidin-1,1'-Bis(bortribromid) (1b'): Eine feinteilige Suspension von 3.43 g **1b** (7.9 mmol) in 20 ml Hexan wurde bei Raumtemp. unter kräftigem Rühren mit 1.98 g BBr₃ (7.91 mmol) in 10 ml Hexan versetzt. Nach 2 h Kochen unter Rückfluß wurde das unlösliche **1b'** abgesaugt. Ausb. 5.17 g (95%), Schmp. 162–165°C. **1b'** ist in CH₂Cl₂/Hexan und Benzol sehr schwer löslich.



Nach dieser Methode (A) bzw. durch Umsetzung von **1** mit einer Suspension von AlCl₃ in Hexan (Methode B) bzw. durch Aufkondensieren von BCl₃ auf eine Hexan-Lösung von **1** (Methode C), wurden die in Tab. 3 beschriebenen und charakterisierten Addukte erhalten.

Röntgenstrukturanalyse: Ein Einkristall von **1g** (0.3 × 0.2 × 0.15 mm) wurde unter Argon in einer Glaskapillare montiert. Die Dimensionen der orthorhombischen Elementarzelle bestimmten wir mit Kleinst-Quadrat-Rechnung aus den Diffraktometerwinkeln von 25 automatisch zentrierten Reflexen zu $a = 13.2629(4)$, $b = 14.439(6)$, $c = 17.7533(6)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; $V = 3400.0(2)$ Å³, $d_{\text{exp}} 1.42$, $d_t 1.45$, $Z = 8$, $\mu\text{Mo-K}_\alpha = 20.2$ cm⁻¹. Aus den Auslöschungen in $0kl$ mit $k = 2n$, $h0l$ mit $l = 2n$ und $hk0$ mit $h = 2n$ folgte die Raumgruppe *Pbca*.

Die Datensammlung führten wir mit variabler Meßgeschwindigkeit (1–29.3°/min bei 150–2500 counts/s) im Bereich $2^\circ < 2\Theta < 50^\circ$ durch. Nach je 48 Messungen wurde die Intensität von zwei Standardreflexen gemessen. 6849 gemessene Reflexe führten nach Mittelung zu 3099 symmetrieunabhängigen Reflexen. Von diesen wurden 1239 als beobachtet eingestuft ($I > 3\sigma(I)$). Die Strukturlösung erfolgte mit SHELX-76-Programmen. Über eine Patterson-Synthese wurde das Ga-Atom lokalisiert, danach wurden über eine Differenz-Fourier-Synthese die Gerüst-Atome ermittelt. Die Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren schloß bei $R =$

Tab. 4. Ortskoordinaten der Gerüst-atome von **1g** ($\times 10^4$) und U_{ij} -Werte ihrer anisotropen Temperaturfaktoren ($\text{Å}^2 \times 10^3$). Der Temperaturfaktorexponent ist durch $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hla^*c^*U_{13} + \dots)]$ definiert

	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ga	1473(1)	4280(1)	7132(1)	3.8(1)	4.3(1)	3.9(1)	.2(1)	-.0(1)	-.0(1)
C11	1275(4)	4056(4)	8323(2)	7.6(4)	10.2(5)	4.1(2)	1.5(3)	1.2(3)	.9(3)
C12	1068(3)	5677(3)	6847(3)	6.8(3)	5.2(3)	9.0(3)	2.1(3)	1.6(3)	1.6(3)
C13	636(4)	3274(4)	6495(3)	5.9(3)	8.5(4)	9.1(4)	-3.5(3)	-.8(3)	-1.9(3)
B1	3181(12)	4382(13)	6100(9)	2.7(9)	3.1(10)	3.8(10)	-.2(10)	.1(7)	.7(9)
B2	2932(12)	3774(13)	5298(9)	2.2(9)	3.3(11)	3.2(10)	-.3(9)	-.9(8)	.2(9)
N1	2939(8)	4097(8)	6914(6)	2.6(6)	4.1(9)	4.5(8)	.1(6)	-.1(6)	-.1(6)
N2	3632(11)	5233(8)	6141(7)	5.0(9)	2.8(8)	5.4(9)	.4(7)	.7(8)	-.9(8)
N3	2200(11)	4004(10)	4761(7)	6.4(11)	5.6(11)	4.6(9)	-2.2(8)	-.2(8)	.4(8)
N4	3447(11)	2982(9)	5048(7)	6.0(9)	5.5(10)	4.3(8)	-.4(8)	-1.2(9)	.6(9)
C1	3553(13)	4754(12)	7394(9)	3.4(9)	7.3(12)	6.5(12)	-.9(10)	-3.0(10)	.4(11)
C2	3754(11)	5607(12)	6908(9)	4.2(11)	5.4(12)	6.8(12)	-1.4(11)	.2(8)	-1.5(10)
C3	3188(13)	3108(10)	7099(10)	6.5(11)	5.1(11)	5.2(10)	1.4(11)	.3(10)	2.0(9)
C4	3933(15)	5837(14)	5517(11)	7.9(14)	6.3(15)	8.4(14)	1.0(13)	1.7(12)	-2.0(12)
C5	2233(14)	3356(14)	4142(10)	6.7(15)	8.9(17)	5.4(11)	-1.0(12)	-.8(11)	-1.1(13)
C6	3079(15)	2693(13)	4322(10)	8.6(15)	5.6(14)	6.6(14)	-1.4(11)	-.5(12)	1.5(10)
C7	1449(16)	4723(13)	4759(10)	7.0(13)	7.9(15)	5.4(12)	.6(10)	-1.6(12)	3.0(14)
C8	4317(14)	2507(14)	5342(10)	7.6(13)	5.0(11)	5.9(11)	.5(9)	1.0(12)	1.7(13)

0.17 ab. Die Lagen der H-Atome wurden rechnerisch erzeugt und in die weitere Verfeinerung mit fixiertem $U_i = 0.07$ einbezogen (alle Nichtwasserstoff-Atome anisotrop). Bei 175 zur Verfeinerung freigegebenen Parametern schloß diese mit $R = 0.076$ und $R_w = 0.067$ für alle Reflexe mit $I > 7\sigma(I)$ ab; $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $R_w = \sum ||F_o| - |F_c||\sqrt{w} / \sum |F_o|\sqrt{w}$ mit $w = (\sigma^2(F_o) + 0.0001(F_o)^2)^{-1}$. Tab. 4 enthält Ortskoordinaten und U_{ij} -Werte der anisotropen Temperaturfaktoren¹³⁾.

-
- 1) 139. Mitteil.: *K. Anton, H. Nöth und H. Pommerening*, Chem. Ber. **117**, 2479 (1984), vorstehend.
 - 2) *K. Anton, P. Konrad und H. Nöth*, Chem. Ber. **117**, 863 (1984).
 - 3) *J. Higashi, A. D. Eastman und R. W. Parry*, Inorg. Chem. **21**, 716 (1982).
 - 4) *H. Nöth, R. Staudigl und H.-U. Wagner*, Inorg. Chem. **21**, 710 (1982).
 - 5) *Gmelin*, Handbuch der anorganischen Chemie, Band 22, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1975.
 - 6) *K. Anton, Ch. Euringer und H. Nöth*, Chem. Ber. **117**, 1222 (1984).
 - 7) *R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Petterson und H. Steinberg*, J. Am. Chem. Soc. **82**, 6242 (1960); *M. P. Brown, A. E. Dann, D. W. Hunt und H. B. Silver*, J. Chem. Soc. **1962**, 4648.
 - 8) Eine Ausnahme bildet **2c**, das nur verunreinigt erhalten werden konnte.
 - 9) Bestätigt wird diese Folgerung durch die IR-Spektren, beschrieben und diskutiert in Lit.¹⁰⁾
 - 10) Abbildungen von NMR-Spektren finden sich in der Dissertation von *K. Anton*, Univ. München 1982.
 - 11) *J. Sinclair, R. W. H. Small und I. J. Worrall*, Acta Crystallogr., Sect. B **37**, 1290 (1981); *R. W. H. Small und I. J. Worrall*, ebenda **38**, 86 (1982); *K. Anton und H. Nöth*, Chem. Ber. **115**, 2668 (1982).
 - 12) *H. Fußstetter, J. R. Huffmann, H. Nöth und R. Schaeffer*, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 1441 (1976).
 - 13) Weitere Angaben zur Strukturbestimmung von **1g** sind beim Fachinformationszentrum Mathematik Physik Energie, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt und können unter Angabe der Registriernummer CSD 50596, der Autoren, des Titels der Arbeit und des Zeitschriftenzitats von dort angefordert werden.

[319/83]