

## Die Kristall- und Molekülstruktur eines neuartigen phthalocyaninähnlichen Borkomplexes

Von

H. Kietaihl

Aus dem Institut für Mineralogie, Kristallographie und Strukturchemie  
der Technischen Hochschule Wien, Österreich

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 7. Januar 1974)

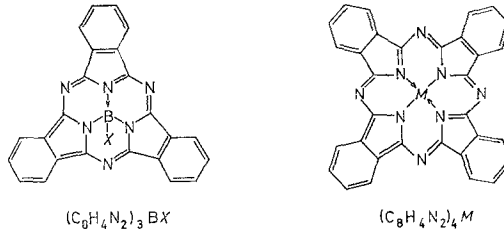
### *The Crystal and Molecular Structure of a New Phthalocyanine-Like Boron Complex*

The crystal structure of the phthalocyanine-like boron complex 15c-chloro-triisindolo[1,2,3—*cd* : 1',2',3'—*gh* : 1'',2'',3''—*kl*]-[2,3a,5,6a,8,9a,9b]-hexaazaboraphenalene ( $C_8H_4N_2$ )<sub>3</sub>BCl has been determined from single crystal diffractometer data. The space group is Pnma,  $Z = 4$  and the cell dimensions are  $a = 12.123$ ,  $b = 14.824$ , and  $c = 10.378$  Å, resp. The structure was solved by direct methods and refined by block-diagonal least-squares to a final  $R$ -value of 6.4% (weighted 3.2%) for 1295 independent reflexions. The compound ( $C_8H_4N_2$ )<sub>3</sub>BCl consists only of three isindolyl groups in contrast to the normal phthalocyanines and is not planar but bowl-shaped. The molecule possesses 3m symmetry within the limits of accuracy. The B-atom is co-ordinated tetrahedrally by the three isindolyl N-atoms and the Cl-atom. The B—Cl distance is 1.863 Å. The B—N distances (1.467 Å) are shortened considerably as a result of steric effects. The  $\pi$ -electrons of the 14-membered inner ring form a quasiaromatic conjugated  $\pi$ -system.

### Einleitung

Bei Versuchen über die 1,2-Addition von Fluor- bzw. Chlorboranen an Phthalodinitril konnten *Meller* und *Ossko*<sup>1</sup> neuartige, tiefgefärbte Verbindungen der Zusammensetzung ( $C_8H_4N_2$ )<sub>3</sub>BX ( $X = F, Cl$ ) darstellen. Auf Grund von Massen- und Infrarotspektren sowie thermischen und chemischen Eigenschaften wurde diesen Verbindungen ein phthalocyaninartiges Ringsystem zugrunde gelegt, das im Gegensatz zu den

bekannten Phthalocyaninkomplexen nur aus drei über Stickstoffatome verbundenen Isoindolylgruppen besteht:



Das Zentralatom Bor besitzt die Koordinationszahl 4 und ist von den drei Isoindolylstickstoffatomen und dem Halogenatom umgeben. Zur Klärung der sich durch den neuartigen Komplex ergebenden strukturchemischen Fragen wurde eine Röntgenstrukturanalyse des Chlorderivates durchgeführt.

### Experimenteller Teil

Die für die röntgenographischen Untersuchungen verwendeten Kristalle des Borkomplexes wurden von *Meller* und *Ossko* zur Verfügung gestellt. Von einem nadelförmigen Kristall wurde aus Precession-Aufnahmen eine orthorhombische Elementarzelle mit den Auslöschungsgesetzen  $hk0$  nur mit  $h = 2n$  und  $0kl$  nur mit  $k + l = 2n$ , die für die beiden Raumgruppen  $Pn2_1a-C_{2v}^9$  und  $Pnma-D_{2h}^{16}$  charakteristisch sind, bestimmt (Tab. 1). Auf Grund der pyknometrisch mit Toluol ermittelten Dichte enthält die Elementarzelle 4 Formeleinheiten (Tab. 1).

Tabelle 1. *Kristallographische Daten*

---

$(C_8H_4N_2)_3 BCl$ , Molgew.: 430,66;
orthorhombisch: $Pnma-D_{2h}^{16}$ ;
$a = 12,123 \pm 0,005$ , $b = 14,824 \pm 0,007$ ,
$c = 10,378 \pm 0,004$ Å (Diffraktometer)
$D_{exp} = 1,52 \pm 0,01$ g cm <sup>-3</sup> ; $D_{R\ddot{o}} = 1,534$ g cm <sup>-3</sup> ;
$Z = 4$ ; $\mu_{MoK\alpha} = 2,38$ cm <sup>-1</sup> .

Von der nullten bis zwölften Schichtebene des reziproken Gitters wurden integrierte *Weissenberg*-Aufnahmen (CuK $\alpha$ -Strahlung) von einem um die Nadelachse [100] gedrehten Kristall angefertigt. Die Messung der Schwärzung von 726 unabhängigen Reflexen erfolgte mit einem Mikrodensitometer (Enraf-Nonius). Die Intensität von mit dem Densitometer nicht erfassbaren schwachen Reflexen wurde visuell aus nichtintegrierten *Weissenberg*-Aufnahmen durch Vergleich mit einer Schwärzungsskala ermittelt. Es konnten so insgesamt 1311 kristallographisch unabhängige Reflexe erfaßt werden. Zur Berechnung der Strukturamplituden wurden die Intensitäten mit *Lorentz*- und *Polarisations*faktoren korrigiert.

## Strukturbestimmung

Die Struktur wurde mit Hilfe direkter Methoden unter Verwendung des Rechenprogramms MULTAN<sup>2</sup> gelöst.

Die mittels der normalisierten Struktur Faktoren  $|E_{hkl}|$  durchgeführten statistischen Tests über die Verteilung der  $|E|$ -Werte ließen auf das Vorliegen einer azentrischen Raumgruppe schließen, so daß die Lösung in der Raumgruppe Pn2<sub>1</sub>a (Nr. 33) versucht wurde.

Von den 150 größten Strukturamplituden  $|E_{hkl}|$  wurden 1000  $\Sigma_2$ -Triplets bestimmt. Auf Grund einer von *Germain et al.*<sup>3</sup> aufgestellten Beziehung konnte für jeden Reflex die Größe eines Parameters  $\alpha_h$ <sup>2, 3</sup> abgeschätzt werden, der ein Maß für die Zuverlässigkeit, mit der die Phase mittels der Tangentenformel bestimmt werden kann, darstellt. Nach dem Ausscheiden von Reflexen mit kleinem  $\alpha_h$  und deren  $\Sigma_2$ -Phasenbeziehungen blieb eine Reflexgruppe übrig, aus der das Programm die folgenden Startreflexe festlegte. Die Reflexe 1, 4, 10 ( $\varphi = 0$ ), 9, 3, 8 ( $\varphi = \pi/4$ ) und 1, 13, 1 ( $\varphi = \pm \pi/4$ ) wurden zur Festlegung des Ursprungs ausgewählt, der Reflex 9, 3, 8 diente gleichzeitig zur Fixierung einer enantiomorphen Form. Zur leichteren Anwendbarkeit der  $\Sigma_2$ -Beziehung wurden zwei weitere Reflexe 10, 7, 2 und 4, 12, 1 mit den Phasen ( $\varphi = \pm \pi/4, \pm 3\pi/4$ ) in den Startsatz aufgenommen. Die Permutation aller angegebenen Phasenwerte der Startreflexe führt auf 32 verschiedene Startsätze. Für jeden Startsatz wurden durch Anwendung der Tangentenformel Phasen für die übrigen Reflexe bestimmt und verfeinert. Von jedem verfeinerten vollständigen Satz der 150 Reflexe wurden auf Grund der  $\Sigma_2$ -Beziehung Parameter, die ein Maß für die innere Konsistenz des Phasensatzes sind, berechnet. Die besten Parameter lieferten die aus dem folgenden Startsatz verfeinerten Phasen:

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>E</i>	$\varphi$ (Anfangswert)	$\varphi$ (verfeinert mit Tangentenformel)	$\varphi$ (nach der Strukturverfeinerung)
1	4	10	1,73	0°	0°	0°
9	3	8	2,41	45°	43°	47,5°
1	13	1	3,06	315°	304°	292,0°
10	7	2	5,60	225°	220°	217,3°
4	12	1	2,98	315°	347°	339,5°

Die aus diesem Startsatz verfeinerten Phasen der 150 größten  $|E_{hkl}|$  wurden zur Berechnung einer *Fourier*-Synthese (*E*-Synthese) verwendet. Die 32 höchsten Peaks in dieser Synthese ergaben ein an Hand von Abstands- und Winkelrechnungen kontrolliertes, strukturemisch sinnvolles Modell und entsprachen somit sämtlichen 32 Nicht-

wasserstoffatomen des Moleküls. Eine Strukturfaktorrechnung<sup>4</sup> mit diesem Modell lieferte für den gesamten Datensatz einen  $R$ -Wert von 27%. Durch die Verfeinerung der Atomkoordinaten und isotropen Temperaturkoeffizienten nach der Methode der kleinsten Quadrate konnte der  $R$ -Wert nach drei Zyklen auf 13,1% reduziert werden. Eine anschließende *Fourier*-Synthese deutete auf das Vorliegen einer durch das Molekül gehenden und senkrecht auf die  $b$ -Achse stehenden Symmetrieebene, die zu der höhersymmetrischen Raumgruppe  $Pnma$  führte. In dieser Raumgruppe konnte die Struktur bis zu  $R = 11,6\%$  verfeinert werden. Eine Verfeinerung mit anisotropen Temperaturkoeffizienten führte zu keiner weiteren signifikanten Verbesserung des  $R$ -Wertes.

### Strukturverfeinerung

Zur genaueren Bestimmung der Atomparameter sowie zur Festlegung der Wasserstoffatome wurde von einem weiteren Kristall auf einem computergesteuerten Vierkreis-Einkristalldiffraktometer (*Picker-FACS-I*) ein kompletter Datensatz gemessen. Die Messung erfolgte mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung im  $\Theta/2\Theta$ -Scan bis zu  $\sin \Theta/\lambda = 0,65 \text{ \AA}^{-1}$  ( $2\Theta \leq 55^\circ$ ) bei einer Basis-scanweite von  $2\Theta = 1,6^\circ$  und einer Scangeschwindigkeit von  $0,5^\circ/\text{min}$ . Der Untergrund wurde je 40 Sekunden auf beiden Seiten des Scanbereiches stationär gemessen. Es konnten 2242 unabhängige Reflexe erfaßt werden, von denen 1389 Reflexe, mit einer Intensität kleiner als der 2,5fache Meßfehler, als „unbeobachtet“ eingestuft wurden. Der nadelförmige Kristall (Länge 0,24 mm, Dicke 0,06 mm) konnte durch den Flächenverband  $\{100\}$  und  $\{011\}$  beschrieben werden. Dadurch war für jede Reflexion die genaue Berechnung der Absorption möglich<sup>5</sup>. Unter Berücksichtigung der *Lorentz*- und *Polarisations*faktoren wurden die Intensitäten in Strukturamplituden umgerechnet<sup>4</sup>. Für die Atome Cl, N, C und B wurden die Atomformfaktoren für neutrale Atome von *Cromer* und *Waber*<sup>6</sup>, für die Wasserstoffatome die Atomformfaktoren von *Stewart*, *Davidson* und *Simpson*<sup>7</sup> verwendet. Die Statistik der normalisierten Strukturfaktoren wies im Gegensatz zu den Filmdaten auf das Vorliegen einer zentrosymmetrischen Raumgruppe.

Die aus den Filmdaten ermittelten Atomparameter der Nichtwasserstoffatome wurden nun unter Verwendung des Gewichtsschemas  $W = 1/\sigma_F^2$  zunächst isotrop bis zu  $R = 10,2\%$  und hierauf anisotrop bis zu einem  $R$ -Wert von 8,9% verfeinert. Eine anschließende *Differenz-Fourier*-Synthese führte zu den Atomkoordinaten von sämtlichen Wasserstoffatomen. Vier Zyklen *Least-Squares*-Verfeinerung (Block-Matrix) mit isotropen Temperaturkoeffizienten für die Wasserstoffatome und anisotropen Temperaturkoeffizienten für alle anderen Atome verbesserten den  $R$ -Wert bis auf 6,4% (gewichteter  $R$ -Wert: 3,2%).

Tabelle 2. Verfeinerte Atomkoordinaten der schweren Atome  
(Standardabweichung der letzten Stelle in Klammern)

Atom	Punktlage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Cl	4 (c)	0,3138 (1)	0,2500	0,2364 (2)
B	4 (c)	0,2905 (6)	0,2500	0,0589 (7)
N (1)	4 (c)	0,4921 (4)	0,2500	0,9080 (4)
N (2)	8 (d)	0,1625 (2)	0,6715 (2)	0,4929 (3)
N (3)	8 (d)	0,3330 (3)	0,5936 (2)	0,4724 (3)
N (4)	4 (c)	0,1730 (4)	0,2500	0,0247 (4)
C (1)	8 (d)	0,0628 (3)	0,6726 (2)	0,4318 (3)
C (2)	8 (d)	0,0463 (3)	0,5825 (2)	0,3797 (4)
C (3)	8 (d)	0,4613 (3)	0,5434 (3)	0,1897 (4)
C (4)	8 (d)	0,4732 (4)	0,4551 (3)	0,2284 (4)
C (5)	8 (d)	0,0697 (4)	0,4074 (3)	0,2940 (4)
C (6)	8 (d)	0,1580 (4)	0,4469 (3)	0,3560 (4)
C (7)	8 (d)	0,1462 (3)	0,5345 (2)	0,4005 (3)
C (8)	8 (d)	0,2228 (3)	0,5955 (2)	0,4660 (3)
C (9)	8 (d)	0,3837 (3)	0,6729 (3)	0,4942 (4)
C (10)	8 (d)	0,4968 (4)	0,7015 (2)	0,4665 (4)
C (11)	8 (d)	0,0927 (4)	0,6541 (4)	0,0672 (5)
C (12)	8 (d)	0,1845 (4)	0,7025 (3)	0,0942 (5)

Tabelle 3. Anisotrope Temperaturfaktoren der schweren Atome mit den Standardabweichungen in Klammern.

Die  $U_{ij}$  (Å<sup>2</sup>) sind hergeleitet aus den  $\beta_{ij}$  des anisotropen Temperaturfaktorausdrucks  $\exp(-\beta_{11} h^2 + \beta_{22} k^2 + \beta_{33} l^2 + 2 \beta_{12} hk + 2 \beta_{13} hl + 2 \beta_{23} kl)$  mittels der Beziehung  $\beta_{ij} = 2 \pi^2 U_{ij} a_i^* a_j^*$ , wobei  $a_i^*$  und  $a_j^*$  die entsprechenden reziproken Zellkonstanten sind

	$U_{11} \cdot 10^3$	$U_{22} \cdot 10^3$	$U_{33} \cdot 10^3$	$U_{12} \cdot 10^3$	$U_{13} \cdot 10^3$	$U_{23} \cdot 10^3$
Cl	54 (1)	34 (1)	35 (1)	0	0 (1)	0
B	30 (5)	32 (4)	49 (5)	0	7 (5)	0
N (1)	31 (3)	33 (3)	41 (3)	0	0 (3)	0
N (2)	34 (2)	28 (2)	28 (2)	2 (2)	— 1 (2)	— 1 (2)
N (3)	42 (2)	36 (2)	49 (2)	2 (2)	— 6 (2)	— 4 (2)
N (4)	38 (3)	29 (3)	42 (3)	0	— 3 (3)	0
C (1)	32 (3)	32 (2)	28 (2)	— 2 (2)	3 (2)	0 (2)
C (2)	40 (3)	27 (2)	34 (3)	4 (2)	— 2 (3)	— 3 (2)
C (3)	42 (3)	41 (3)	35 (3)	— 6 (3)	4 (3)	— 4 (2)
C (4)	53 (3)	44 (3)	33 (3)	— 11 (3)	— 4 (3)	7 (3)
C (5)	57 (4)	35 (3)	40 (3)	— 4 (3)	5 (3)	— 9 (2)
C (6)	55 (4)	33 (3)	32 (2)	3 (3)	3 (3)	3 (3)
C (7)	42 (3)	30 (2)	33 (3)	— 3 (2)	1 (3)	— 6 (2)
C (8)	44 (3)	28 (2)	32 (2)	4 (3)	0 (3)	— 2 (2)
C (9)	44 (3)	41 (2)	39 (3)	4 (3)	— 4 (3)	— 5 (2)
C (10)	40 (3)	46 (3)	31 (3)	— 6 (3)	— 6 (3)	— 4 (2)
C (11)	43 (4)	61 (4)	46 (3)	16 (3)	10 (3)	9 (4)
C (12)	43 (3)	87 (4)	53 (3)	— 2 (3)	7 (3)	7 (3)

Bei der Blockung wurden jeweils alle Parameter eines Atoms in einem Block zusammengefaßt, wobei die Blöcke der Kohlenstoffatome zusätzlich die Parameter der an die Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome enthielten. „Unbeobachtete“ Reflexe mit  $|F_c| > |F_o|$  wurden mit ihrem gemessenen  $|F_o|$ -Wert in die Verfeinerung miteinbezogen, so daß sich die Zahl der zur Verfeinerung beitragenden Reflexe von 853 auf 1295 erhöhte. Die Zahl der Variablen betrug 176. Die verfeinerten Atomkoordinaten und Temperaturkoeffizienten sind in Tab. 2, 3 und 4, die beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren sind in Tab. 5 zusammengefaßt.

Tabelle 4. Verfeinerte Atomparameter der Wasserstoffatome  
(Standardabweichungen der letzten Stellen in Klammern)

Atom	Punktlage	$x$	$y$	$z$	$B$ [Å <sup>2</sup> ]
H (1)	8 (d)	0,388 (3)	0,584 (2)	0,203 (4)	4,4 (1,1)
H (2)	8 (d)	0,413 (3)	0,427 (2)	0,286 (3)	3,9 (1,1)
H (3)	8 (d)	0,075 (3)	0,338 (2)	0,274 (4)	3,2 (0,9)
H (4)	8 (d)	0,224 (3)	0,411 (2)	0,381 (4)	4,5 (1,3)
H (5)	8 (d)	0,096 (3)	0,588 (2)	0,069 (4)	2,6 (1,2)
H (6)	8 (d)	0,264 (3)	0,680 (2)	0,151 (3)	2,8 (1,0)

### Beschreibung und Diskussion der Struktur

Durch die Röntgenstrukturanalyse des Borkomplexes  $(C_8H_4N_2)_3BCl$  konnte gezeigt werden, daß die Annahme eines phthalocyaninartigen Ringsystems<sup>1</sup> zutrifft. Wie aus Abb. 1b ersichtlich, ist das Molekül ähnlich wie das Zinn-<sup>8</sup> und Blei-phthalocyanin<sup>9</sup>, die beide von der planaren Molekülstruktur der übrigen bisher untersuchten Phthalocyaninkomplexe<sup>10</sup> abweichen, schüsselartig gewölbt. Innerhalb der Meßgenauigkeit besitzt es die Symmetrie 3m, wobei jedoch nur eine der drei Symmetrieebenen des Moleküls Bestandteil der orthorhombischen Raumgruppe ist. Die B—Cl-Bindungsrichtung entspricht der virtuellen dreizähligen Symmetrieachse des Moleküls; sie steht senkrecht auf die  $b$ -Achse und schließt mit der  $c$ -Achse einen Winkel von 7,5° ein.

Das Boratom ist vom Chloratom und den Isoindolylstickstoffatomen N (2), N (2), N (4) tetraedrisch umgeben. Ähnlich wie in  $R_3N \cdot BF_3$ -Addukten<sup>11</sup>, in denen das Boratom ebenfalls vierfach koordiniert ist, sind die Bindungswinkel am Boratom gegenüber dem idealen Tetraederwinkel gering deformiert ( $\sphericalangle N—B—N = 105^\circ$ ,  $\sphericalangle Cl—B—N = 113^\circ$ , Tab. 7).

Der B—Cl-Bindungsabstand in  $(C_8H_4N_2)_3BCl$  entspricht mit 1,863 Å sehr gut dem aus den Atomradien abgeschätzten Wert für die B—Cl-









Tabelle 5 (Fortsetzung)

L	FD	FC	L	FD	FC	L	FD	FC	L	FD	FC	L	FD	FC	L	FD	FC	L	FD	FC	
6,16,L			0,17,L			2,17,L			4,17,L			6,17,L			1,18,L			3,18,L			2 68* -56
5 131 49	1 65* -82	0 62* 82	0 62* 82	0 64* -41	0 144 100	1 64* -12	1 137 60	0,19,L				1 64* -12	1 64* -12	1 137 60	2 64* -49			1 69* 72			
	3 62* 16	1 127 138	1 62* 36	1 62* 36	1 53* -35	2 62* 34	2 64* -49				2 65* -87	3 67* -74	3 66* 8	3 66* 8	4 70* 35			1 19,L			
7,16,L	5 200 -186	2 156 -136	3 63* 2	3 64* 41	3 70* 87	4 62* -12	4 70* 35														
1 62* -35		1,17,L	4 60* 23	4 65* -69																	
2 62* -40		5 180 153	5 65* 40	5 63* 40	7,17,L	2,18,L	4,18,L														
3 62* 13	1 58* 38	6 69* -9																			
4 64* -41	2 63* -38	5,17,L																			
	3 67* 113	3,17,L																			
8,16,L	4 116 -5	1 59* -19	1 62* -45	2 62* 10	0,18,L	1 64* -41	0 66* 33	0 124 -105	1 171 147												
	5 65* -6	2 64* -43	3 64* 19	4 62* -19	0 172 -164	2 70* -41	1 66* -52	2 70* -80	2 70* -80												
0 66* -29	6 64* 48	3 61* 43	4 62* -19	5 63* 40	2 68* 70	3 63* 58	3 66* -87	5,18,L													
1 69* -56		4 61* -3			4 63* -28																
2 64* 33		5 116 -6																			
3 64* -49																					

Tabelle 6. Intramolekulare Bindungsabstände (Å).  
In Klammern die Standardabweichung der letzten Stelle

Cl—B	1,863 (7)	C (5)—C (6)	1,379 (6)
B—N (2)	1,466 (8)	C (6)—C (7)	1,386 (5)
B—N (4)	1,468 (5)	C (7)—C (8)	1,463 (5)
N (1)—C (1)	1,350 (4)	C (9)—C (10)	1,463 (6)
N (2)—C (1)	1,365 (5)	C (10)—C (10)	1,439 (5)
N (2)—C (8)	1,371 (5)	C (10)—C (11)	1,403 (7)
N (3)—C (8)	1,338 (5)	C (11)—C (12)	1,354 (7)
N (3)—C (9)	1,345 (4)	C (12)—C (12)	1,409 (7)
N (4)—C (9)	1,371 (5)	C (3)—H (1)	1,08 (3)
C (1)—C (2)	1,454 (5)	C (4)—H (2)	1,03 (3)
C (2)—C (3)	1,384 (6)	C (5)—H (3)	1,05 (3)
C (2)—C (7)	1,421 (5)	C (6)—H (4)	0,99 (4)
C (3)—C (4)	1,378 (6)	C (11)—H (5)	0,98 (3)
C (4)—C (5)	1,386 (6)	C (12)—H (6)	1,17 (3)

Tabelle 7. Bindungswinkel (Grad) mit Standardabweichung in Klammern

Cl—B—N (2)	113,8 (0,3)	C (5)—C (6)—C (7)	118,3 (0,4)
Cl—B—N (4)	112,8 (0,4)	C (2)—C (7)—C (6)	120,4 (0,4)
N (2)—B—N (2)	105,1 (0,5)	C (2)—C (7)—C (8)	107,6 (0,3)
N (2)—B—N (4)	105,3 (0,4)	C (7)—C (8)—N (2)	105,3 (0,3)
C (1)—N (1)—C (1)	116,5 (0,4)	N (2)—C (8)—N (3)	122,6 (0,3)
C (1)—N (2)—C (8)	112,8 (0,3)	N (3)—C (9)—N (4)	122,6 (0,3)
C (1)—N (2)—B	123,5 (0,3)	N (4)—C (9)—C (10)	105,9 (0,3)
C (8)—N (2)—B	122,7 (0,3)	C (9)—C (10)—C (10)	106,8 (0,3)
C (8)—N (3)—C (9)	116,5 (0,3)	C (10)—C (10)—C (11)	120,1 (0,4)
C (9)—N (4)—C (9)	113,0 (0,4)	C (10)—C (11)—C (12)	117,9 (0,4)
C (9)—N (4)—B	122,8 (0,2)	C (11)—C (12)—C (12)	122,0 (0,5)
N (1)—C (1)—N (2)	122,1 (0,3)	H (1)—C (3)—C (2)	116,8 (1,8)
C (2)—C (1)—N (2)	106,5 (0,3)	H (2)—C (4)—C (3)	118,8 (1,8)
C (1)—C (2)—C (7)	106,6 (0,3)	H (3)—C (5)—C (4)	120,9 (1,8)
C (3)—C (2)—C (7)	120,3 (0,3)	H (4)—C (6)—C (5)	121,2 (2,1)
C (2)—C (3)—C (4)	118,1 (0,4)	H (5)—C (11)—C (10)	122,3 (2,2)
C (3)—C (4)—C (5)	121,7 (0,4)	H (6)—C (12)—C (11)	129,0 (1,6)
C (4)—C (5)—C (6)	121,1 (0,4)		

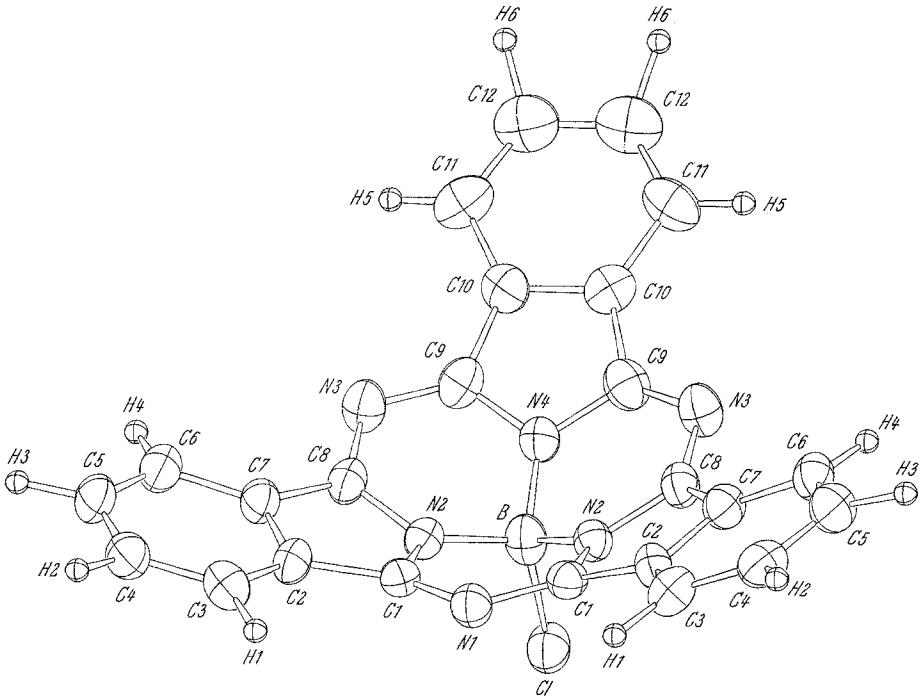


Abb. 1 a

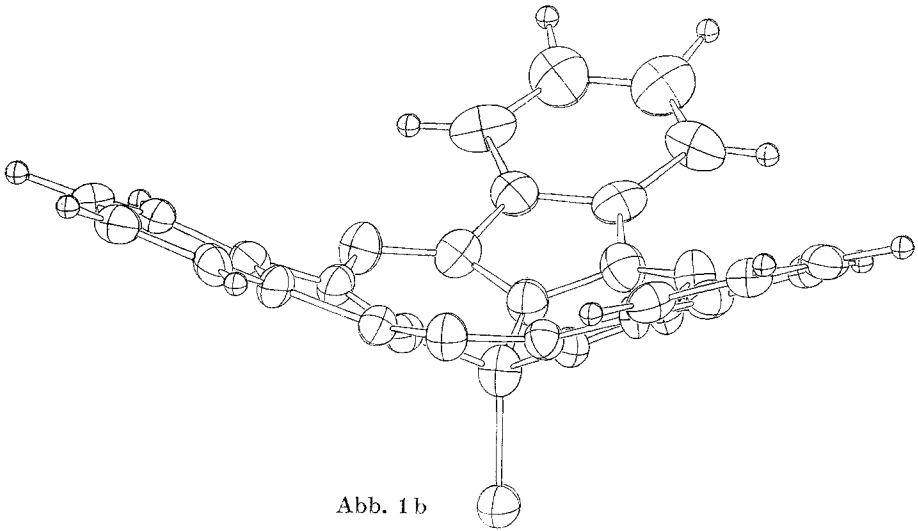


Abb. 1 b

Abb. 1. Das Molekül  $(C_8H_4N_2)_3BCl$  in zwei verschiedenen perspektivischen Darstellungen; die Atome sind als Schwingungsellipsoide dargestellt<sup>16</sup> (für die Wasserstoffatome wurde ein konstanter  $B$ -Wert von  $1,0 \text{ \AA}^2$  angenommen)

Einfachbindung (1,87 Å)<sup>12</sup> sowie dem Abstand im dimeren Dimethylamino-bordichlorid  $[(\text{CH}_3)_2\text{NBCl}_2]_2$  (1,830 Å)<sup>13</sup>, in welchem das Boratom ebenfalls tetrakoordiniert ist. Die übrigen in der Literatur angegebenen Werte über B—Cl-Bindungslängen sind erheblich niedriger (1,70—1,76 Å)<sup>13, 14</sup>. Es handelt sich dabei aber stets um Verbindungen mit dreibindigem Bor oder um Elektronenmangelverbindungen, bei welchen kürzere Bindungslängen zu erwarten sind.

Alle drei B—N-Abstände sind innerhalb der Fehlergenauigkeit gleich lang, doch weisen sie mit ihrer mittleren Länge von 1,467 Å eine signifikante Verkürzung gegenüber B—N-Einfachbindungen (1,56—1,64 Å)<sup>11, 13, 14</sup> auf. Eine Bindungsverkürzung, verursacht durch  $\pi$ -Bindungsanteile, ist infolge der Tetrakoordination des Boratoms nicht möglich. Der sehr kurze Bindungsabstand kann aber auf sterische Effekte zurückgeführt werden, da eine Vergrößerung der B—N-Bindungslänge zu einer noch stärkeren Deformation der Bindungswinkel am Boratom führen würde.

Der mittlere C—C-Abstand in den Benzolringen entspricht dem für die aromatische C—C-Bindung angegebenen Wert von 1,395 Å<sup>14</sup>. Er beträgt im Ring C (2)-C (3)-C (4)-C (5)-C (6)-C (7) 1,388 Å und im Ring C (10)-C (11)-C (12)-C (12)-C (11)-C (10) 1,394 Å (Tab. 6). Die mit dem Pyrrolring gemeinsame C—C-Bindung ist in beiden Ringen mit 1,421 bzw. 1,439 Å ein wenig aufgeweitet. Die Abweichung der Benzolringe von der ebenen Konfiguration liegt mit maximal  $\pm 0,02$  Å innerhalb der Fehlergrenze. Die Pyrrolringe sind hingegen nicht eben ausgebildet. Die Stickstoffatome N (2) bzw. N (4) sind aus der von den vier Kohlenstoffatomen gebildeten Ebene etwa 0,16 Å in Richtung zum Bor herausgerückt. Die Flächennormalen der aus den vier Kohlenstoffatomen des Pyrrols bestehenden Ebenen bilden mit der B—Cl-Bindungsrichtung einen mittleren Winkel von 21,2°, die Flächennormalen der Benzolringe einen Winkel von 24,1°. Die Kohlenstoffatome der Isoindolylgruppen liegen also nicht in einer gemeinsamen Ebene, sondern die Pyrrolringe sind um etwa 3° aus der Ebene der Benzolringe geknickt.

Die von den Atomen B—N (2)-C (1)-N (1)-C (1)-N (2) bzw. B—N (2)-C (8)-N (3)-C (9)-N (4) gebildeten Sechseringe besitzen eine unsymmetrische Wannenform. Das Boratom liegt 0,30 Å und die Stickstoffatome N (1) bzw. N (3) liegen 0,11 Å über der aus den Isoindolylstickstoff- und Kohlenstoffatomen gebildeten Ebene.

Wie die berechneten Bindungswinkel zeigen, hat das Boratom die durch die  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung gegebene energetisch sehr stabile tetraedrische Koordination beinahe unverzerrt beibehalten. Dadurch ergibt sich für das Ringsystem keine planare, sondern schüsselartige Form. Zudem weist die untersuchte Verbindung im Vergleich zum Ringsystem der Phthalocyanine durch das Vorhandensein von nur drei Isoindolyl-

gruppen eine geringere Zahl konjugierter Doppelbindungen und somit eine niedrigere Mesomeriestabilisierung auf. Auf Grund der *Hückel*-Regel kann für das konjugierte System der 14  $\pi$ -Elektronen des inneren Ringes, ähnlich wie bei den Phthalocyaninen, ein quasiaromatischer Charakter angenommen werden, obwohl infolge der gebogenen Form des Moleküls die Überlappungsmöglichkeit für die  $\pi$ -Orbitale geringer wird. Die Delokalisierung bewirkt eine Angleichung der Bindungslängen, so daß z. B. bei den C—N-Bindungen nicht mehr zwischen Einfach- und Doppelbindung unterschieden werden kann. Die mittlere C—N-Bindungslänge beträgt bei den Stickstoffatomen N (1) und N (3) 1,344 Å (Bindungsordnung  $\approx 1,5^{15}$ ) und bei den Isoindolylnickstoffatomen auf Grund des geringeren Doppelbindungscharakters 1,369 Å. Für die C—C-Bindungen C (1)-C (2), C (7)-C (8) und C (9)-C (10) kann aus dem mittleren Bindungsabstand von 1,460 Å ein Doppelbindungscharakter von ca. 15%<sup>15</sup> angenommen werden.

Herrn Prof. Dr. A. Wittmann danke ich für die Förderung dieser Arbeit und Herrn Dr. H. Völlenkne (Wien) für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Die Messung der Intensitäten für die Strukturverfeinerung erfolgte mit einem Einkristalldiffraktometer *Picker FACS-I* am Institut für Kristallographie und Petrographie der ETH Zürich, wobei ich Herrn Dr. W. Petter für wertvolle Hinweise besonders danken möchte.

Die Rechenarbeiten wurden am Rechenzentrum der Techn. Hochschule Wien und am Rechenzentrum der ETH Zürich durchgeführt.

### Literatur

- <sup>1</sup> A. Meller und A. Ossko, *Mh. Chem.* **103**, 150 (1972).
- <sup>2</sup> P. Main, M. M. Woolfson und G. Germain, MULTAN, a computer program for the automatic solution of crystal structures. University of York, 1971.
- <sup>3</sup> G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, *Acta cryst.* [Kopenhagen] **B 26**, 274 (1970).
- <sup>4</sup> J. M. Stewart, F. A. Kundell und J. C. Baldwin, *The X-Ray System of Crystallographic Programs* (University of Maryland, 1970).
- <sup>5</sup> D. Schwarzenbach, ORABS, a program for the absorption factor calculation for *Picker FACS-I* geometry (ETH Zürich, 1972).
- <sup>6</sup> D. T. Cromer und J. T. Waber, *Acta cryst.* [Kopenhagen] **18**, 104 (1965).
- <sup>7</sup> R. F. Stewart, E. R. Davidson und W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **42**, 3175 (1965).
- <sup>8</sup> M. K. Friedel, B. F. Hoskins, R. L. Martin und S. A. Mason, *J. Chem. Soc. (D)* **1970**, 400.
- <sup>9</sup> K. Ueki, *Acta cryst.* [Kopenhagen] **B 29**, 2290 (1973).

<sup>10</sup> *A. B. P. Lever*, The Phthalocyanines, in: Adv. in Inorg. Chem. and Radiochem. (*H. J. Emeléus* und *A. G. Sharpe*, Hrsg.), Vol. 7, S. 27 ff. New York: Academic Press. 1965.

<sup>11</sup> *J. L. Hoard*, *S. Geller* und *T. B. Owen*, Acta cryst. [Kopenhagen] **4**, 405 (1951).

<sup>12</sup> *F. A. Cotton* und *G. Wilkinson*, Anorganische Chemie. Verlag Chemie. 1967.

<sup>13</sup> *H. Hess*, Z. Krist. **118**, 361 (1963).

<sup>14</sup> International tables for x-ray crystallography, Vol. 3. Birmingham: The Kynoch Press. 1962.

<sup>15</sup> *L. Pauling*, Die Natur der chemischen Bindung. Verlag Chemie. 1968.

<sup>16</sup> *C. K. Johnson*, ORTEP, ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.

*Dr. H. Kietabl*  
*Institut für Mineralogie,*  
*Kristallographie und Strukturchemie*  
*Technische Hochschule Wien*  
*Getreidemarkt 9*  
*A-1060 Wien*  
*Österreich*